Über
Ringspannung und Radikalbildung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Martin Leo
aus Vegesack (Bremen)

Marburg 1929

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 19. Dezember 1928.

Berichterstatter: Privatdozent Dr. Georg Wittig.
Mitberichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Dem Andenken meines Vaters.
Meiner Mutter!

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Über die Ursachen der Radikaldissoziation 7

B. Über Ringspannung als radikalbildendes Moment 13

C. Modellbetrachtungen an Diradikalen 17

D. Darstellung und Verhalten der Diradikale 21

E. Zusammenfassung 38

F. Beschreibung der Versuche 40

I. Allgemeine Darstellungsweisen 40

1. Ketone 40

2. Carbinole 41

3. Chloride 41

4. Radikale 41

5. Molekulargewichtsbestimmung unter Stickstoff 42

II. Spezieller Teil 44

1. Abkömmlinge des Diphenyl-methans 44

2. Abkömmlinge des α,β-Diphenyl-äthans 49

3. Abkömmlinge des α,γ-Diphenyl-propans 57

4. Abkömmlinge des α,δ-Diphenyl-butans 63

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0020

A. Über die Ursachen der Radikalbildung.

Mit der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg[1]) setzte eine lebhafte Diskussion über den dreiwertigen Kohlenstoff und die Ursachen der Radikalbildung ein, die auch jetzt noch keinen Abschluß gefunden hat.

Die Tatsache, daß die Hexaaryläthane unter Lösung der Äthanbindung in Triarylmethylgruppen dissoziieren, die als selbständige Gebilde im dynamischen Gleichgewicht mit ihren Dimeren, den Hexaaryläthanen stehen, führte man auf räumliche Einflüsse der an den Radikalatomen haftenden Substituenten zurück. Der Raumbedarf der im Hexaphenyläthan sich um die Äthankohlenstoffatome gruppierenden Phenylgruppen ist derartig groß, daß sich die beiden Zentralatome nicht bis auf den zur gegenseitigen Bindung erforderlichen Abstand nähern können — um so weniger, je größer die Raumerfüllung der Substituenten und je größer ihre Raumbeanspruchung ist, die mit zunehmender Temperatur naturgemäß steigt, da es sich um schwingende Systeme handelt. Diese Anschauung steht in bestem Einklang mit den Untersuchungen von Schlenk[2]), dem es gelang, durch Einführung „voluminöser" Substituenten in das Äthan Triarylmethyle herzustellen, die keine Assoziationstendenz mehr zeigen. So existiert das Tribiphenylylmethyl in Lösungen, ohne sich zum entsprechenden Äthan zu dimerisieren; und selbst nach seiner Abscheidung scheint nur die monomere Form die Gitterpunkte im Kristall zu besetzen, wie die unverändert intensive Farbe der Kristalle verrät.

In krassem Widerspruch zu dieser entwickelten Anschauung steht das Verhalten der Tetraarylhydrazine, die Wieland[3])

[1]) B. **33**, 3150 (1900).
[2]) A. **394**, 195 (1912).
[3]) B. **48**, 1078, 1098 (1915).

bearbeitet hat. Auch diese zerfallen in Spaltstücke, die Diarylstickstoffgruppen, und ebenfalls ändert sich die Dissoziationskonstante mit der Variation der am Stickstoff haftenden Substituenten. Aber die Abhängigkeit dieses Dissoziationsgrades von den Liganden zeigt nicht denselben Gang wie in der Äthanreihe, woraus hervorgeht, daß der Raumbedarf nicht der einzige Faktor ist, der die Dissoziation bestimmt.

Sprechen bei der Radikalbildung noch andere Ursachen mit, so läßt sich das abweichende Verhalten der Tetraarylhydrazine damit erklären, daß am Stickstoff nur zwei Substituenten haften, deren Raumbedarf keinen oder nur einen untergeordneten Einfluß auf die Lösung der N—N-Bindung ausübt. Damit erhebt sich die Frage, welche anderen Einflüsse die Radikaldissoziation bestimmen können.

Einige Jahre nach der Entdeckung der Radikale mit „dreiwertigem" Kohlenstoff versuchte Thiele[1]) eine Erklärung der Radikaldissoziation aus seiner Theorie der Partialvalenzen heraus zu entwickeln. Die Arylgruppen sollen im Hexaaryläthan derart große Affinitätsbeträge an den zentralen Kohlenstoffatomen beanspruchen, daß für die Äthanbildung so geringe Valenzbeträge übrig bleiben, daß sich die substituierten Methyle nicht zum Äthan zusammenschließen können. Wie wenig man mit dieser Vorstellung zur Begründung der Radikaldissoziation allein auskommt, folgt schon aus der oben angeführten Tatsache, daß die Substituenten am C- und N-Atom keine parallel gehenden Einflüsse zeigen.

Aber auch der Begriff der Valenzbeanspruchung wurde durch die vielfältigen bekannten Untersuchungen ad absurdum geführt. Einmal ist die absolute Affinität keine Atomeigenschaft — etwa wie die der Atommasse —, da chemische Potentiale notwendig nur aus einem binären System abgeleitet werden können (selbst in den einfachsten Beispielen wie in der N_2-Molekel). Aber auch die Versuche zur Feststellung der relativen Valenzbeanspruchung zeigten, daß man keine Reihen aufstellen kann, in denen Substituenten wie Alkyl, Aryl zwar von der Natur der Haftstelle

[1]) A **319**, 134 (1902).

abhängige, aber sich parallel innerhalb der Reihe verschiebende Maßzahlen für ihren Anteil an der Haftfestigkeit liefern.

Da sich also keine Haftfestigkeitsreihen aufstellen lassen, die gleichzeitig die relative Valenzbeanspruchung der Liganden anzeigen, so lassen sich die chemischen Potentiale, die als Maß für die chemische Affinität dienen, nicht so einfach aus einer Gravitationsformel

$$\frac{M_1 \cdot M_2}{d^2}$$

ableiten, wie Schlenk[1]) es versucht. In wie hohem Maße die chemischen Potentiale, mit anderen Worten, die Arbeitsbeträge, die bei der Annäherung einer chemischen Mengeneinheit aus dem Unendlichen bis in die Bindezone gewonnen werden, spezifischen Einflüssen unterliegen, mag aus folgender Gegenüberstellung erhellen. Tetraphenyläthylen vermag zwei Atome Natrium, aber kein Brom zu addieren. Umgekehrt addieren die aliphatisch substituierten Äthylene zwar Brom, aber kein Natrium[2]).

Diese knapp gehaltenen Ausführungen sollen andeuten, daß man mit den bisherigen primitiven Vorstellungen der Raum- und Valenzbeanspruchung nicht in das Wesen der Radikaldissoziation eindringt.

Es steht zu hoffen, daß die moderne Oktett-Theorie von Kossel, Lewis und Langmuir[3]), die in Übereinstimmung mit der Erfahrung unsere Anschauungen über das Wesen der Atombindung verfeinert und vertieft, auch die Ursachen der Radikaldissoziation aufdecken wird. Daher sollen im folgenden die elektronentheoretischen Deutungen in das Gebiet der Radikale hineingezogen werden.

Nach dieser Theorie kommt eine Bindung zwischen zwei Atomen jeweils durch die gemeinsame Wirkung zweier Elektronen zustande (Zweier-Regel). Diesem Hauptgrundsatz schließt sich der

[1]) B. **55**, 2292 (1922).

[2]) B. **55**, 2294 (1922).

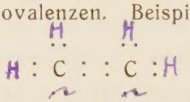
[3]) Vgl. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle (1923). Deutsche Übersetzung mit Berücksichtigung neuester Literaturangaben, Wagner, Wolff, Die Wissenschaft, Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und Technik, Band **77** (1927).

weitere an, daß die Elektronen bestrebt sind, möglichst stabile Lagen einzunehmen, die in der Form der hochsymmetrischen Edelgas-Achterschale gefunden sind (Achter-Regel). Wenn man dem Streben nach Elektronensymmetrie Rechnung trägt, zerfällt schon die „einfache Bindung" zwangsläufig in zwei verschiedene mögliche Bindungsarten, die heteropolare und die homöopolare, je nachdem ein Elektron aufgenommen oder abgegeben wird, oder sich zwei Elektronen am Zustandekommen einer Bindung beteiligen[1]).

---

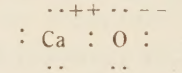
[1]) Daß die Oktett-Theorie unsere Vorstellungen über das Wesen der Bindung vertieft, mag damit belegt werden, daß sie in Anwendung auf die „Doppelbindung" zu drei verschiedenen möglichen Formen führt, deren Unterschied auch experimentell durch Parachorbestimmungen (Sugden) und sterische Untersuchungen (Philipps) nachgewiesen ist.

1. Verbindungen mit zwei Kovalenzen. Beispiel Äthylen:



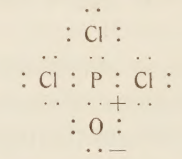
Die beiden Kohlenstoffatome beteiligen sich wechselseitig an den vier zwischen ihnen liegenden Elektronen.

2. Verbindungen mit zwei Elektrovalenzen. Beispiel Calciumoxyd:



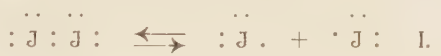
Das Calciumatom lädt sich durch Abgabe seiner zwei äußeren Elektronen an den Sauerstoff zweifach positiv auf, während sich der Sauerstoff durch die Ergänzung seiner Elektronenschale zu einem stabilen Oktett zweifach negativ auflädt.

3. Verbindungen mit semipolarer Bindung. Beispiel Phosphoroxychlorid:



Das zentrale Phosphoratom ergänzt seine aus fünf Elektronen bestehende äußere Elektronenschale durch die Einzelelektronen der drei Chloratome zu einem Oktett. Der Sauerstoff, der bestrebt ist, in die stabile Elektronenkonfiguration überzugehen, kann nur ein Elektron zu sich herüberziehen, da das Ion PCl_3 ++ sich nicht bildet. Er lädt sich infolgedessen einfach negativ auf, während das vorher neutrale Phosphoratom sich aus dem gleichen Grunde einfach positiv auflädt.

Weil zwischen zwei Atomen im Molekül zwei, vier oder sechs Elektronen angeordnet sind, enthalten Moleküle im allgemeinen eine gerade Anzahl Elektronen. Ausnahmen von dieser Regel sind die „unpaaren Moleküle“[1]), die sich durch ein „einsames Elektron“ auszeichnen und deshalb sehr energiereich sind. In Metalldämpfen, beim Wasserstoff und bei den Halogenen sind die unpaaren Moleküle bei extrem hohen Temperaturen beständig. Am Beispiel des Joddampfes sei dieser Dissoziationszustand durch folgende Elektronenformeln (I) ausgedrückt:



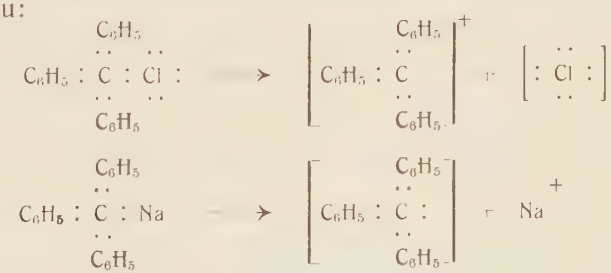
I.

Die Spaltungsenergie reicht also zur Erzeugung zweier gleicher, unpaarer, elektrisch neutraler Moleküle aus.

Im flüssigen Zustande leitet dagegen das Jod den elektrischen Strom, enthält also Ionen. Deren Bildung ist mit viel geringerem Energieaufwand verbunden, weil das unverletzte Bindungs-Elektronenpaar mit dem einen Jodatom abdissoziiert. Es entsteht also, wie aus folgender Formel (II) hervorgeht, ein positives Jodion neben einem negativen:

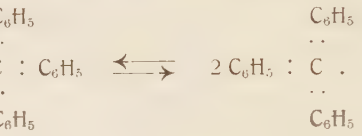
II.

Ganz entsprechend sind auch Triarylmethylverbindungen nach der Oktett-Theorie zu formulieren. Der Triphenylmethylrest zeigt amphoteren Charakter. Er tritt im Triphenylmethylchlorid positiv geladen als Kation auf und im Triphenylmethylnatrium negativ geladen als Anion. Also kämen diesen heteropolaren Verbindungen folgende Bilder zu:



[1]) Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 76 (1923).

Aus der Existenz des farbigen Triphenylmethylnatriums neben der des farblosen Triphenylmethylchlorids könnte man folgern, daß die Radikaldissoziation des Hexaphenyläthans als eine Ionenspaltung in positiv und negativ geladene Triphenylmethylreste aufzufassen ist. Kurt H. Meyer und Wieland[1]) verglichen die Absorptionsspektren der Radikallösungen mit denen der Ionenlösungen des Triphenylmethylchlorids und bewiesen aus ihrer Verschiedenheit und dem Unvermögen der Radikallösungen, den Strom zu leiten, daß die Radikale elektrisch neutrale Gebilde sind. Elektronentheoretisch liegen hier also „unpaare Moleküle" vor, die ähnlich dem dampfförmigen Jod zu formulieren sind:



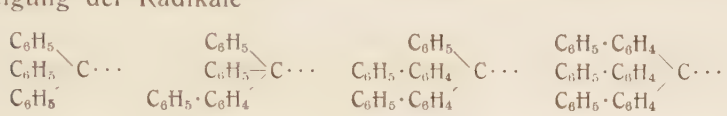
Da also bei der Ausbildung der Radikale Einzelelektronen auftreten, zum Zustandekommen einer Kovalenzbildung[2]) aber zwei Elektronen notwendig sind, die nach Lewis[3]) wie zwei sich gegenseitig richtende Kreisströme oder Magneten wirken, so haben wir die Ursachen der Radikaldissoziation darin zu suchen, daß die Ausbildung eines Elektronenpaares entweder gehemmt wird, oder daß die lockeren Elektronen keine Neigung haben, zu Paaren zusammenzutreten. Das Spektrum mit seiner scharfen Absorptionsbande spricht für das Vorhandensein eines beweglichen Elektrons. Dieses nimmt Energie auf, indem es bestimmte Wellenlängen des eingestrahlten Lichtes absorbiert. Es wird so in eine höhere Quantenbahn heraufgehoben, oder gar unter Ionisation des Restes vollkommen abgetrennt[4]). Damit findet gleichzeitig die starke photochemische Zersetzlichkeit der freien Radikale ihre Erklärung.

Nach der Oktett-Theorie würde also die Radikaldissoziation darauf zurückzuführen sein, daß die beweglichen Einzelelektronen

---

[1]) B **44**, 2557 (1911).
[2]) Sidgwick, Z. El. Ch. **34**, 446 (1928).
[3]) Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 52 (1923).
[4]) Scheibe, Z. El. Ch. **34**, 497 (1928).

keine Neigung zur Paarung zeigen. Mit der Beweglichkeit des vierten Elektrons muß demnach der Widerstand gegen die Ausbildung eines Elektronenpaares wachsen. Hiermit im Einklang stehen die Beobachtungen von Schlenk[1]), wonach die Dissoziationsneigung der Radikale



in der angegebenen Reihenfolge zunimmt, während der Absorptionsstreifen ihrer Lösungen sich vom violetten Ende über das Spektrum zum gelben verschiebt. Im letzten Falle sitzt das Elektron, das schon vom langwelligen Licht angeregt wird, so locker, daß es nachweislich überhaupt keine Neigung mehr zeigt, sich mit einem zweiten Elektron zu vereinigen.

B. Über Ringspannung als radikalbildendes Moment.

Um den Ursachen der Radikaldissoziation näherzukommen, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, was geschieht, wenn die zur Radikalbildung neigenden Kohlenstoffatome nicht Glieder einer Kette, sondern Nachbarglieder eines mehr oder weniger stark gespannten Ringsystems sind.

Nach v. Baeyer[2]), der durch seine Spannungstheorie den Energieinhalt und die Ringspannung von Ringsystemen verknüpfte, ist der große Energieinhalt und die damit parallel gehende Unbeständigkeit des Trimethylen- und des Tetramethylenringes darauf zurückzuführen, daß die Valenzen der Ringglieder aus ihrer durch das Tetraeder vorgezeichneten Normallage von 109°28′ mehr oder weniger abgelenkt werden[3]). Da, wo diese Ablenkung

[1]) A. **394**, 195 (1912).

[2]) B. **18**, 2277 (1885).

[3]) Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß sich diese Ablenkung auch durch eine Verschiebung von vier mit Tetraeder-Symmetrie angeordneten Elektronenpaaren in unsymmetrischere und damit energiereichere Lagen verdeutlichen läßt.

modellmäßig nicht erwartet werden kann, z. B. beim Pentamethylenring, finden sich normale Energieinhalte und große Beständigkeit. Aus dem Verhalten des Tri-, Tetra- und Pentamethylenringes gegenüber Brom und Jodwasserstoffsäure geht dies deutlich hervor. Durch Brom wird der erste, durch Jodwasserstoff werden die ersten beiden aufgesprengt, während der Pentamethylenring dabei erhalten bleibt. Die Spannung im Ringsystem ist also einer gewissen Zugwirkung von Ringglied zu Ringglied gleichzusetzen, die sich in der Ringschlußtendenz und Ringsprengbarkeit auswirkt.

Von Interesse war nun die Beantwortung der Frage, welchen Einfluß diese mehr oder weniger große Zugwirkung in verschieden gespannten Ringen auf die Bindung zweier benachbarter Ringglieder hat, wenn diese schon wegen ihrer Verknüpfung mit Arylgruppen zur Radikalbildung neigen. Löst sich die Äthanbindung, wobei der Ring sich öffnet, dann können sich die freien Radikalenden räumlich nur so weit voneinander entfernen, wie die durch die Sprengung entspannte Kette es zuläßt und nicht wie bei den einfachen Radikalen praktisch unendlich weit. Experimentell würde man von der Darstellung der Diradikale, d. h. der Ketten mit zwei radikalen Endgliedern ausgehen und deren Assoziationstendenz, die gleichzeitig zum Ringschluß führt, studieren.

Über Diradikale finden sich in der Literatur bisher nur vereinzelte Angaben. Tschitschibabin stellte das p,p′-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl[1])

dar, das später noch einmal von Schlenk untersucht wurde, der zur Verstärkung des Radikalcharakters auch statt der Phenylgruppen[2]) Biphenylylgruppen[3]) einführte. In dieser Arbeit beschreibt

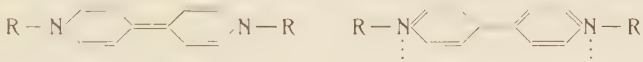
[1]) B. **40**, 1818 (1907).
[2]) Schlenk, Brauns, B. **48**, 723 (1915).
[3]) Schlenk, Brauns, B. **48**, 721 (1915).

er gleichzeitig das stellungsisomere m, m'[1])-Derivat[2]). Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß für das Diradikal von Tschitschibabin auch eine andere Formel mit chinoiden Bindungen

diskutierbar ist, die aber durch dessen Gesamtverhalten, das durchaus dem von Radikalen mit einer freien Valenz entspricht, sehr unwahrscheinlich gemacht wird. Dagegen zieht man für das von Thiele[3]) entdeckte p-Bis-(diphenyl-methyl)-benzol die chinoide Formel als Tetraphenylchino-dimethan

vor.

Bei den Dihydrodipyridylen nimmt Weitz ein valenztautomeres Gleichgewicht mit quaternären Dipyridonium-Radikalen[4])



I. Dihydrodipyridyl II. Dipyridonium-Radikal

an und macht auf Grund von ausgedehnten Untersuchungen wahrscheinlich, daß die Radikalform in dem Gleichgewicht vorherrscht.

Zu den Stickstoff-Diradikalen gehören auch die von Wieland[5]) aus N, N'-diarylierten Benzidinen durch Oxydation mit Ag_2O oder PbO_2 dargestellten p, p'-Diphenyl-biphenylen-Stickstoffe, die in der Kälte dimer und farblos sind und in der Wärme teilweise das monomere, gefärbte Diradikal ausbilden.

---

[1]) Schlenk, Brauns, B. **48**, 725 (1915).

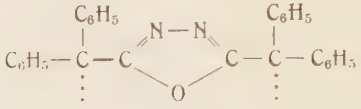
[2]) Ein Versuch, das o, o'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl herzustellen, scheiterte an der Schwierigkeit, das entsprechende Chlorid darzustellen.

[3]) Thiele, Balhorn, B. **37**, 1463 (1904).

[4]) B. **55**, 395, 2864 (1922); **57**, 153 (1924); **59**, 432 (1926). Zusammenfassender Vortrag Weitz, Z. El. Ch. **34**, 538 (1928). Dort auch weitere Diradikal-Formulierungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

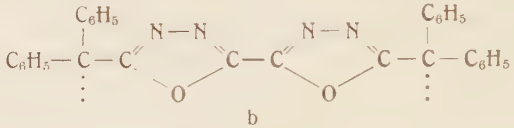
[5]) Wieland, Wecker, B. **55**, 1804 (1922).

Schmidlin[1]) schlägt für zwei von Stollé entdeckte Verbindungen, denen dieser andersartige Formeln gab, auf Grund ihres Verhaltens eine Diradikalformel vor. Es handelt sich um das Bis-(diphenyl-methyl)-furo-diazol[2]):



a

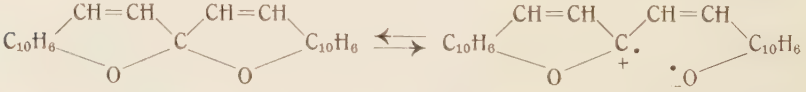
und das Bis-(diphenyl-methyl)-bis-furo-diazol[3]):



b

Die Verbindung (b) bildet auffallend unbeständige smaragdgrüne Lösungen, die an der Luft ein gelblich-graues Pulver geben, dessen Stickstoffwert auf ein normales Peroxyd stimmt. Für das einfache Furodiazol (a) dürfte aber die Stollésche Formel mit C=C- und N=N-Doppelbindungen geeigneter sein, da die tiefrote Lösung gegen Sauerstoff beständig ist.

Die angeführten Beispiele lassen sämtlich keinen intramolekularen Ringschluß zu. Auch das in der neueren Literatur von Dilthey[4]) beschriebene farblose Spiro-dinaphthopyran, dessen einer Ring unter Farberscheinung in der Hitze aufspringt,



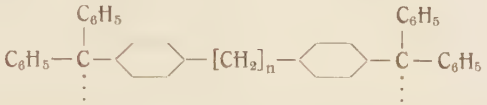
während er in der Kälte sich wieder schließt, kann in seiner farbigen Form nicht als ein Diradikal angesehen werden, da offenbar die Ringenden elektrisch geladen sind und [ähnlich den Betainen[5])] Dipolcharakter zeigen[6]).

---

[1]) Das Triphenylmethyl, S. 195 (1914).
[2]) Stollé, Schmidt, B. **44**, 1127 (1911).
[3]) Stollé, Laux, B. **45**, 3116 (1912).
[4]) Dilthey, Wübken, B. **61**, 963 (1928).
[5]) B. **55**, 1762 (1922), letzte Mitteilung A. **465**, 20 (1928).
[6]) Vgl. Wieland, B. **48**, 1098 (1915).

C. Modellbetrachtungen an Diradikalen.

Als geeignete Objekte für unsere Untersuchungen fanden wir Triphenylmethyle, bei denen zwei Phenylgruppen aus verschiedenen Molekülen durch eine CH_2-Gruppe oder ein Vielfaches davon verbunden sind:



Die an den Kohlenstoffatomen C auftretenden Radikaleigenschaften sind vergleichbar mit denen des Bis-(tolyl-diphenyl-methyl)-äthans, dessen Dissoziationsfähigkeit in das orangegelbe Tolyl-diphenyl-methyl erwiesen ist[1]), aber in mäßigen Grenzen bleibt. Durch das Hinzutreten der Ringspannung ist also mit einer wesentlichen Verstärkung der Radikaleigenschaften, d. h. der Farbintensität und Farbtiefe zu rechnen.

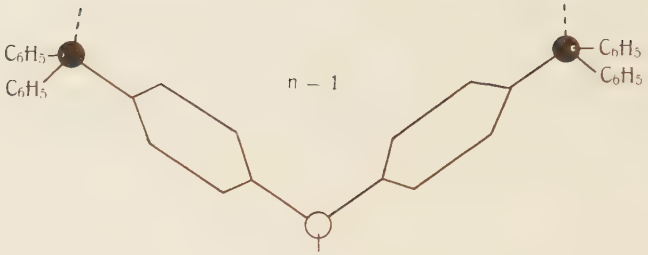
Aus Modellbetrachtungen, die im folgenden durchgeführt werden, geht dieser Einfluß der Ringspannung hervor, der sich besonders stark bei $n = 1$[2]) und $n = 2$ äußert. Auch durch sehr starke Verbiegungen können die Enden der Ketten nicht einander genähert werden, so daß ein intramolekularer Ringschluß hier ausgeschlossen erscheint. Im Gegensatz dazu schließt sich der intramolekulare Ring bei $n = 3$ und $n = 4$ verhältnismäßig leicht und unter relativ geringer Spannung. Beim Übergang von $n = 2$ nach $n = 3$ ist also eine sprungartige Änderung der Radikaleigenschaften zu erwarten, die sich in einer mit Hypsochromie verbundenen Farbaufhellung äußern muß (Modelle siehe Seite 18).

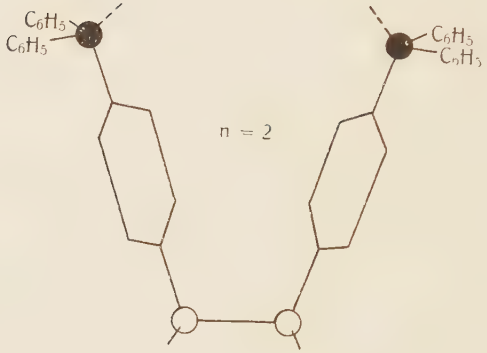
Um die Ringspannungen — bei Annäherung der Radikalatome — aus den Valenzablenkungen in der üblichen Weise zu bestimmen, muß man die Abstände der paraständigen C-Atome in Rechnung ziehen, da zwei Benzolkerne als Ringglieder auftreten. Die Auffassung, daß die Substituenten mit dem Benzolsechseck in einer

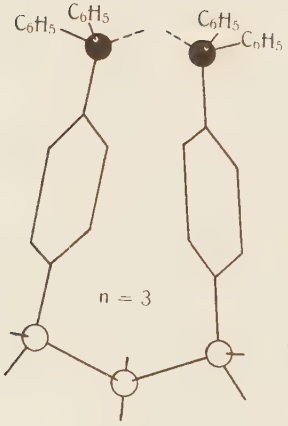
---

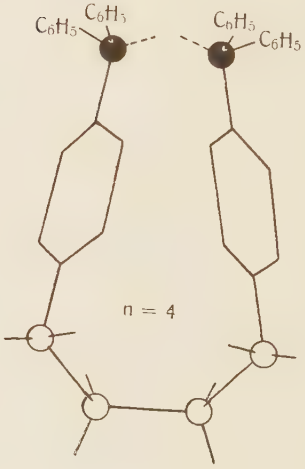
[1]) Gomberg, B. **37**, 1632 (1904).

[2]) n ist die Anzahl der CH_2-Gruppen der verbindenden Brücke.


C6H5
C6H5
n – 1
C6H5
C6H5


C6H5
C6H5
n = 2
C6H5
C6H5

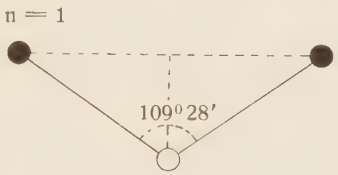

C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
n = 3


C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
n = 4

Ebene liegen und die von einem Benzolkohlenstoffatom ausstrahlende Valenz mit den beiden dem Ringe angehörigen Valenzen Winkel von je 120° bildet, hat sich bis in die neueste Zeit hinein bestätigt[1]). Ein Vergleich der Abstände der Kohlenstoffatome im Diamanten ($1{,}52 \cdot 10^{-8}$ mm) und im Graphit ($1{,}45 \cdot 10^{-8}$ mm) berechtigt zu der Annahme, daß die Entfernung der C-Atome im Benzolring nicht sehr verschieden von dem Abstand derer in aliphatischen Ketten ist[2]).

Unter diesen Voraussetzungen soll die im spannungslosen System erlaubte Annäherung der beiden Radikalatome und ferner die bei ihrer gegenseitigen Bindung auftretende Ringspannung berechnet werden.

Der Abstand eines der beiden in der Figur durch ausgefüllte Kreise hervorgehobenen Radikal-Kohlenstoffatome vom Zentral-Kohlenstoffatom beträgt unter den gemachten Voraussetzungen



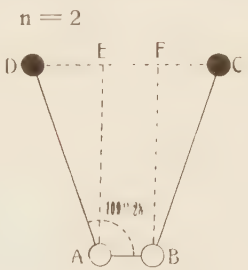
$$2 \cdot 1{,}52 + 2 \cdot 1{,}45 = 5{,}94 \text{ Ångström-Einheiten.}$$

Der erste Summand bezieht sich auf die Länge der beiden Bindungen, der zweite auf den Abstand der p-Stellen des Benzolkerns. Daraus folgt als Entfernung für die beiden Radikal-Kohlenstoffatome

$$2 \cdot 5{,}94 \cdot \sin \frac{109°28'}{2} = 11{,}88 \sin 54°44' = 9{,}70 \text{ Ångström-Einheiten.}$$

Wegen der nahen Beziehung des Tetraeders zum gleichseitigen Dreieck ist der Wert für den Sinus des um einen Rechten verminderten Valenzwinkels des Kohlenstoffs ($109°28'$) genau $= {}^1/_3$. Daher ist also

$$DE = CF = {}^1/_3 \text{ AD.}$$



[1]) Kuhn, Zumstein, B. **59**, 488 (1926); Vorländer, Ph. Ch. **105**, 232 (1923).

[2]) Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, S. 51 (1927); Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. **19**, Heft 4.

Der Abstand der beiden Radikal-Kohlenstoffatome beträgt demnach

$$1{,}52 + \frac{2 \cdot 5{,}94}{3} = 5{,}48 \text{ Å}.$$

n = 3

Die freie Drehbarkeit der Benzolkerne um die beiden durch Doppelkreise gekennzeichneten Atome an den Enden der Zwischenkette, erlaubt eine äußerst leichte spannungslose Annäherung der Radikalenden bis auf den Normalabstand von 1,5 Å. In der gebrachten Skizze rückt dabei das mit ○ bezeichnete C-Atom aus der Papierebene heraus. In diesem Falle beträgt die Entfernung der mit Doppelkreisen bezeichneten Atome

$$2 \cdot 1{,}52 \cdot \sin 54^0 44' = 2{,}48 \text{ Å}.$$

Da der Abstand der mit Doppelkreisen ◎ bezeichneten Atome in diesem letzten Beispiel sich zu 2,53 Å berechnet und nicht sonderlich verschieden von dem vorigen Beispiel ist, so können die Betrachtungen von Fall n = 3 auf Fall n = 4 übertragen werden.

n = 4

Sollte die Annahme, die über den Durchmesser des Benzolringes gemacht wurde, nicht zutreffen, so würde trotzdem noch bei ziemlich starker Verlängerung[1]) oder Verkürzung kein wesentlicher Unterschied gegen die berechneten Abstände bei den vier Radikalen auftreten, so daß die Rechnung mit unbedeutenden Abweichungen auch bei unwahrscheinlich abgeänderten Verhältnissen gültig bleibt.

Aus diesen Rechnungen folgt, daß in den spannungsfreien Ketten die beiden Radikalatome sich auf Grund der freien

[1]) Vorländer nimmt Verlängerung bei p-Substitution an. Seine Angaben sind jedoch nur qualitativer Natur. Ph. Ch. **105**, 231 (1923).

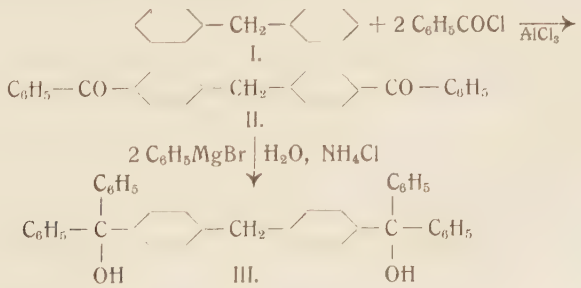
Drehbarkeit der Kettenglieder günstigenfalls auf folgende Abstände annähern können:

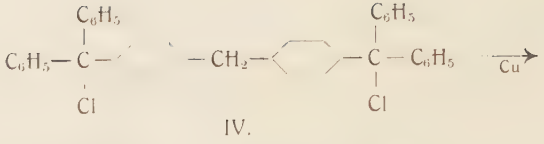
Å für n = 1 9,70,
n = 2 5,48,
n = 3 . . . . . unbeschränkt (1,5),
n = 4 . . . . . unbeschränkt (1,5).

Über die Spannungsverhältnisse, die sich bei gegenseitiger Bindung der Radikalatome einstellen, wobei diese sich auf den Normalabstand von 1,5 Å nähern, kann genaueres nicht ausgesagt werden, denn es liegen hier unsymmetrische Ringsysteme vor, in die Benzolkerne als Ringglieder eingefügt sind. Über derartige Ringkombinationen ist zurzeit noch nichts bekannt. Doch so viel läßt sich über die Spannungsverhältnisse mit einiger Sicherheit aus den Modellen entnehmen, daß in allen vier Beispielen bei der gegenseitigen Absättigung der freien Radikalvalenzen diese aus ihrer Normallage mehr oder weniger abgelenkt werden müssen, wenn sie mit der Verbindungslinie von Radikalatom zu Radikalatom zusammenfallen sollen. Damit aber die Bindung der beiden Atome im Normalabstand von 1,5 Å möglich wird, müssen sie außerdem auf diesen Abstand herangeführt werden, was in den beiden letzten Fällen angesichts der freien Drehbarkeit der Kettenglieder ohne Energieaufwand durchführbar ist, während bei den ersten beiden Fällen für diese Annäherung eine starke Spannung zu überwinden ist.

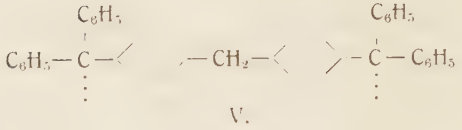
D. Darstellung und Verhalten der Diradikale.

Man ging zunächst an die Darstellung des p,p′-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl-methans, das durch die folgende Reihe von Reaktionen gewonnen werden kann:



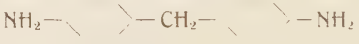


IV.



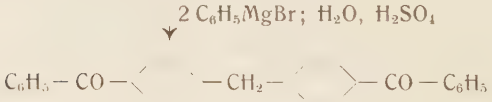
V.

Diphenylmethan (I) wurde also mit Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid in das p, p′-Dibenzoyl-diphenyl-methan[1]) (II) vom Schmelzpunkt 147°—148° übergeführt. Um zu beweisen, daß die Benzoylgruppen wirklich in p-Stellung stehen, da sich auf die parasubstituierten Benzole unsere Modellbetrachtungen aufbauen, arbeitete man eine zweite Darstellungsweise für das Diketon aus:



VI.

VII.

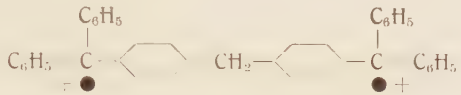


Man diazotierte das p, p′-Diamido-diphenyl-methan[2]) (VI), setzte das nach dem Sandmeyerschen Verfahren mit Cuprocyanid dargestellte Dinitril (VII) mit Phenylmagnesiumbromid um und erhielt nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen Körper mit demselben Schmelzpunkt, 147°—148°, der mit dem anderen gemischt keine Depression gab. Damit bewies man, daß im Diphenylmethan wirklich die paraständigen H-Atome durch die Benzoylgruppen substituiert sind.

[1]) Mikro-Bild I, Seite 67.

[2]) Dieses Präparat stellte uns das Werk Höchst der J. G. Farbenfabriken A. G. freundlicherweise zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

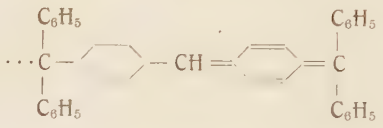
Trotz aller Bemühungen erhielt man das Carbinol (III), dessen Bildungsweise als ditertiärer Alkohol aus dem Diketon mit Phenylmagnesiumbromid ohne weiteres zu übersehen ist, nicht in kristallisierter Form. Dagegen liefert es beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung das wohldefinierte Chlorid (IV), das kristallisiert ist und sich allgemein schwerer löst als das Carbinol. Ein besonderes Verhalten zeigt die Lösung in heißem Eisessig, in dem sich das Chlorid unter Dissoziation in das zweifach positiv geladene Ion



verwandelt, dessen grünstichig-gelbe Farbnuance beim Erkalten jedoch unter Rückbildung des Chlorids wieder in farblos übergeht. War hier die Entfernung des Halogens mit einer elektrischen Aufladung verbunden, so gelangte man durch Anwendung von Naturkupfer C zu prachtvoll ziegelrot gefärbten Lösungen, mit einem für Radikale charakterischen Bande im Absorptionsspektrum. Da die Lösung nach dem Abfiltrieren vom Kupfer halogenfrei ist, handelt es sich hier offenbar um das gewünschte Diradikal (V). Beim Aufbewahren im Dunkeln ist es schon über ein Jahr beständig geblieben, während es an der Luft unter fast völliger Entfärbung Oxydation erleidet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels von dem mit trockenem Sauerstoff umgesetzten Radikal verbleibt kein definiertes Peroxyd, sondern ein schwach gelber Lack, der nicht kristallisierbar ist. Auch das freie Radikal war nicht kristallisierbar, denn weder das Verdunsten des Lösungsmittels unter Ausschluß von Luft, noch das Ausfällen des Radikals mit Petroläther unter Stickstoff führte zum Erfolge. Die beim Zutropfen von Petroläther ausfallenden Flocken gingen beim Umschütteln wieder mit der alten Radikalfarbe in Lösung, beim Eindunsten der Lösung unter Stickstoff trat die starke Löslichkeit des Radikals in Erscheinung, denn selbst aus einem sehr kleinen Volumen Lösungsmittel kristallisierte nichts aus.

Die Tatsache, daß das Radikal nur in flockiger, amorpher Form zu isolieren ist, wird wohl damit in Verbindung zu bringen sein,

daß die lange Radikalkette mit ihren stark ungesättigten Enden sehr zur Polymerisation neigt und die entstandenen Riesenmoleküle sich schwer in ein Kristallgitter einordnen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß dem Radikal chinonartige Produkte dieser Art



beigemengt sind, die das Kristallisationsvermögen herabsetzen. Dafür spricht auch die Analyse des Peroxyds, das zu wenig Sauerstoff enthält, da das Chinon bei der Umsetzung mit Sauerstoff sich nicht oxydieren würde.

Die Frage, ob die freien Valenzen des Radikals in Valenzausgleich treten, ist durch Molekulargewichtsbestimmungen nicht zu beantworten, da die Molekelzahl unveränderlich bleibt. Dagegen lassen sich aus der intensiven Farbe Rückschlüsse ziehen. So hat sich z. B. bei den Untersuchungen von Schlenk[1]) über das Triphenylmethyl, dessen Phenylgruppen er nacheinander durch Biphenylyl-Gruppen ersetzte, ein vollkommenes Parallelgehen der Radikaldissoziation mit der Farbintensität und der Farbtiefe der Lösungen ergeben. Das bei Zimmertemperatur in 2% iger benzolischer Lösung verschwindend wenig dissoziierte schwach gelbe Hexaphenyläthan enthält in seinem Spektrum einen Absorptionsstreifen im Violetten, dagegen das vollkommen monomolekulare, violette Tribiphenylylmethyl einen Streifen im Gelb. Die Zwischenstufen nehmen orangerote und rote Zwischennuancen an, die sich durch Verschiebung der Absorptionszone erklären lassen.

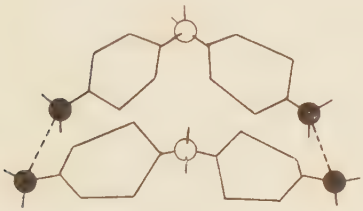
Diese auch an anderen Kohlenstoffradikalen[2]) beobachtete Gesetzmäßigkeit fordert für unser tiefrotes Diradikal eine weitgehende Dissoziation, deren Vorhandensein wegen der Verhinderung der intramolekularen Absättigung durch die Ringspannung nicht überrascht.

---

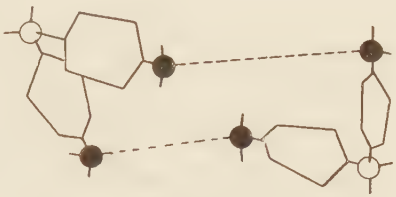
[1]) A. **394**, 195 (1912).

[2]) Vgl. z. B. Walden, Chemie der freien Radikale, S. 118, Chemie und Technik der Gegenwart, II. Band (1924); Schlenk, Renning, A. **394**, 189 ff.

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß eine teilweise intermolekulare Assoziation eingetreten war[1]). Diese Assoziation geht auch hervor aus dem Verhalten gegen Sauerstoff. Wie bei allen Radikallösungen tritt beim Schütteln an der Luft sofortige, wenn auch nicht völlige Entfärbung ein. Die aus dem Gleichgewicht verschwindende rote monomere Form bildet sich aber beim ruhigen Stehen wieder nach und wird erst nach mehrmaliger Wiederholung der Operation vollkommen oxydiert. Für die dimere Radikalform lassen sich zwei spannungsfreie, dem Hexamethylen analoge Ringformeln konstruieren, die wahrscheinlich leicht ineinander übergehen:

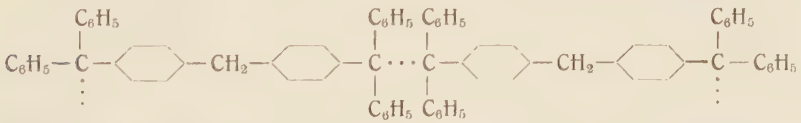


Figur a.



Figur b.

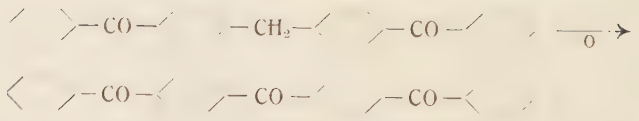
Die Radikalvalenzen sind der Deutlichkeit halber in übertriebener Länge gezeichnet. Da das Dimerisationsprodukt farblos ist, so wird die zweite mögliche Formel



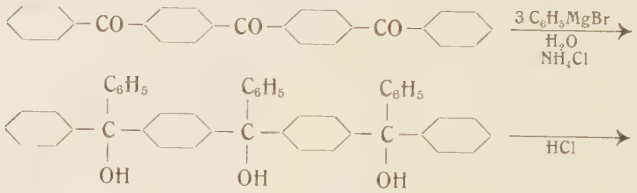
damit ausgeschlossen.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials bot einen einfachen Weg, um evtl. zu einem Triradikal zu gelangen. Man brauchte nur die mittelständige CH_2-Gruppe des Diketons zu oxydieren, was überraschend glatt mit Chromsäureanhydrid in Eisessig gelang:

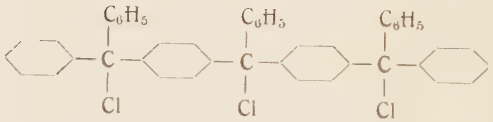
[1]) Schlenk beobachtete, B. **48**, 726 (1915), am m, m'-Bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl fast völlige Dimerisation, die er als Ringschluß zweier Diradikalmoleküle auffaßt.



Dieses Triketon geht bei der Grignardschen Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in bekannter Weise in den tritertiären Alkohol (IX) über, der beim Umsetzen mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein definiertes Produkt ergibt, dessen Analysenwerte auf das Trichlorid (X) passen.



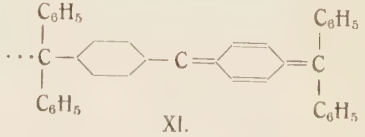
IX.



X.

In glatter Reaktion konnte durch Naturkupfer C das Halogen herausgenommen werden, wobei sich eine dunkel blutrot gefärbte Radikallösung bildete. Beim Schütteln mit Luft trat keine Entfärbung ein, dafür aber ein Farbumschlag nach dem Gelben.

Es scheint demnach kein Triradikal vorzuliegen, sondern wahrscheinlich hat sich durch Valenzverschiebung im unten angedeuteten Sinne das Monoradikal (XI) gebildet, das beim Behandeln mit Luft ein noch gefärbtes Peroxyd liefert:



XI.

Jedoch wurden diese Verhältnisse nicht weiter untersucht, da sie außerhalb des Rahmens unseres Themas liegen.

Man ging jetzt an die Einfügung zweier Methylengruppen zwischen die beiden Triphenylmethylreste. Der Weg zur Darstellung dieses Radikals ist der gleiche wie der vorhergehende und bietet nichts prinzipiell Neues. Symmetrisches Diphenyläthan wurde also in das entsprechende Diketon[1]) übergeführt, aus dem mit Phenylmagnesiumbromid ein schön kristallisierender ditertiärer Alkohol (Carbinol)[2]) in vollkommen farblosen Nädelchen gewonnen wurde. Das ebenfalls schön kristallisierende Chlorid[3]) bildet eigenartige Zwillingskriställchen und gibt mit verschiedenen Reagentien lebhafte Farbenreaktionen (siehe experimentellen Teil). Auch in siedendem Eisessig tritt wieder die Verfärbung auf, diesmal mit gelblichgrüner Nuance.

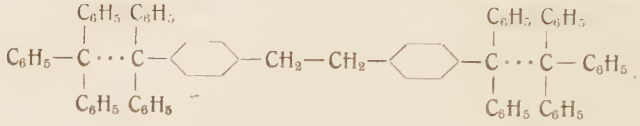
Die Herausnahme des Halogens konnte wieder mit Naturkupfer C vorgenommen werden. Aus der intensiv rotvioletten Farbe des Radikals folgte auch diesmal weitgehende bezw. vollständige Dissoziation, zumal die Molekulargewichtsbestimmung fast auf das monomere Diradikal paßt und keine wesentliche intermolekulare Assoziation erkennen läßt. Daß eine solche, wenn auch in geringem Maße, vorhanden ist, geht jedoch aus dem einmaligen Wiederauftreten der Farbe nach dem Schütteln mit Luft hervor. Auf die Assoziationsfähigkeit des festen, auch diesmal wieder amorphen Radikals weist die Farblosigkeit der mit Äther ausfällbaren Flocken hin, die unmittelbar nach dem Ausfällen mit Radikalfarbe wieder in Lösung gehen. An der Luft trat sofort, im Sonnenlichte nach vierstündiger Bestrahlung Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieben gelbliche leichtlösliche Lacke, die allen Kristallisationsversuchen Widerstand leisteten. Die Molekulargewichtsbestimmung und Analyse des Peroxyds, die dennoch durchgeführt wurden, lieferten Werte, aus denen sich entnehmen läßt, daß es in Lösung nahezu monomolekular ist und annähernd die berechnete Menge Sauerstoff aufgenommen hat.

Das Modell gestattet hier eine, wenn auch nicht spannungsfreie Einschiebung eines Chinonringes unter Bildung eines Hydro-

[1]) Mikro-Bild II, Seite 67.
[2]) Mikro-Bild III, Seite 67.
[3]) Mikro-Bild IV, Seite 67.

chinonäthers[1]). Die erwartete Entfärbung trat zwar ein, wenn man das Radikal mit Chinon versetzte, jedoch ließ sich ein einheitliches, kristallisierendes Produkt nicht isolieren.

Stellte man in einer Lösung das Diradikal und Triphenylmethyl gleichzeitig her, so mußte durch Anlagerung des Triphenylmethyls an die freien Radikalenden unter Bildung folgender Verbindung



teilweise Aufhellung oder Farbänderung erwartet werden. Man setzte also das Chlorid mit Triphenylmethylnatrium[2]) um, stellte aber zu seiner Überraschung fest, daß die bekannte Farbe des Diradikals nach beendeter Umsetzung bemerkbar wurde. Analogien zu dieser Reaktion finden sich im Zerfall des Oktaphenylpropans in Pentaphenyläthyl[3]) und Triphenylmethyl und in der Darstellung des Triphenylmethyls[4]) aus Triphenylmethylchlorid und Phenylmagnesiumjodid, bei der nicht einmal Spuren von Tetraphenylmethan entstehen.

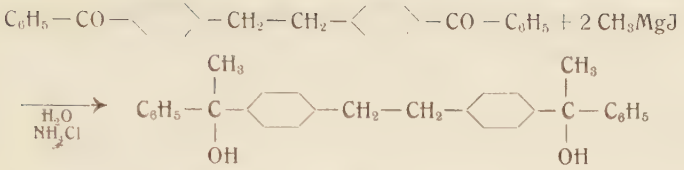
Weitere Umsetzungen des Radikals sind im experimentellen Teil beschrieben.

Es war nun an dieser Stelle von Interesse, einen geeignet substituierten Kohlenwasserstoff darzustellen, der in seiner Dissoziationstendenz an der Grenze der Radikalbildung steht, um auch hier den Einfluß der Ringspannung zu studieren. Nach Beobachtungen von Ziegler[5]) dissoziieren die symmetrischen Tetraaryldialkyläthane nicht, disproportionieren sich aber unter energischen Bedingungen, wobei die Äthanbindung sich löst.

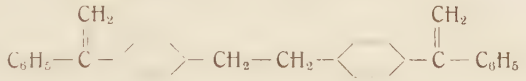
Das benötigte Carbinol zur Darstellung eines analogen Kohlenwasserstoffs ist leicht durch Umsetzung des symmetrischen p, p′-Dibenzoyl-diphenyl-äthans mit Methylmagnesiumjodid zu gewinnen.

---

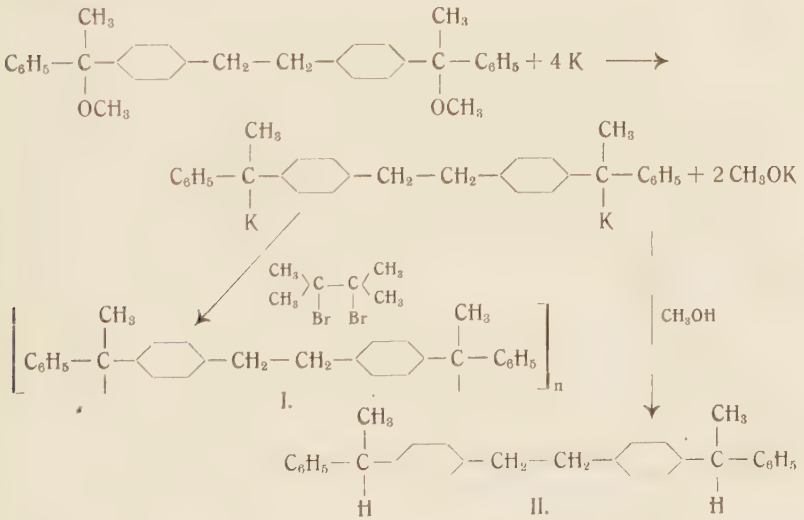
[1]) Vgl. Schmidlin, Wohl, Thommen, B. **43**, 1298 (1910).
[2]) Schlenk, Marcus, B. **47**, 1664 (1914).
[3]) Schlenk, Mark, B. **55**, 2285 (1922).
[4]) Schmidlin, B. **43**, 1141 (1910).
[5]) Ziegler, Schnell, A. **437**, 232 (1924).



Schließt sich die Herstellung dieser Verbindung eng an die schon früher erwähnte Synthese tertiärer Alkohole mit Phenylmagnesiumbromid an, so war der Weg zum Radikal durch Enthalogenisieren des entsprechenden Chlorids nicht gangbar, da sich unter der Einwirkung von Salzsäuregas hier ganz besonders leicht Wasser abspaltet unter Bildung folgenden Olefins:



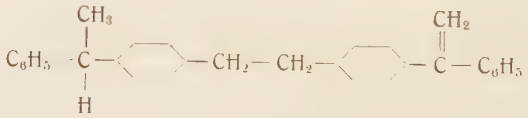
Man mußte also einen anderen Weg einschlagen. Nach dem Vorgang von Ziegler[1]) hoffte man in dem Äther des oben beschriebenen Carbinols eine Verbindung zu finden, die bei der Spaltung mit Kalium die Metallverbindung des gewünschten Radikals lieferte:



I. Radikal. II. Kohlenwasserstoff.

[1]) Ziegler, Schnell, A. **437**, 241 (1924).

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die im experimentellen Teil erwähnt sind, gelangte man endlich durch sehr milde Einwirkung von Chlorwasserstoff zu einer Darstellungsweise des Äthers, von dessen Reinheit man sich auf zweierlei Weise überzeugen konnte. Die Abwesenheit einer aliphatischen Doppelbindung erkannte man an dem Ausbleiben der Reaktion mit Brom in Chloroform, die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe an dem Fehlen der Gasentwicklung beim Zusammenbringen des Äthers mit Methylmagnesiumjodid. Dieser Methyläther wurde nun durch Schütteln mit einer Kalium-Natrium-Legierung in die braune Dikaliumverbindung übergeführt. Daß die Umsetzung vollständig war, zeigte die Zersetzung mit Methylalkohol, wobei ein einheitlicher, prachtvoll kristallisierender Kohlenwasserstoff entstand. Bei der Herausnahme des Natriums durch Tetramethyl-äthylenbromid[1]) trat rasche Entfärbung ein, ohne daß eine Zwischenfarbe, die einem freien Radikal zukommen müßte, beobachtet wurde. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse ergab sich außerdem, daß eine Disproportionierung dieser Art



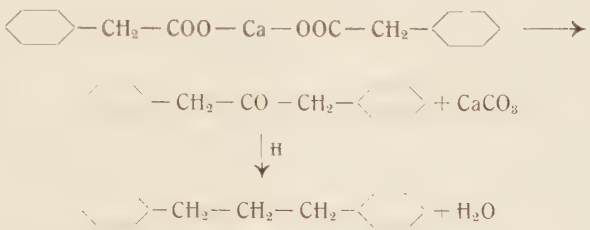
nicht eingetreten war. Das schwer lösliche Reaktionsprodukt zeigte ein ungewöhnlich hohes Molekulargewicht. Offenbar tritt hier eine Polymerisation zu einem beständigen Gebilde ein, das von Brom nicht angegriffen wird, folglich auch keine Doppelbindung enthält.

Nachdem man festgestellt hatte, daß bei einer Brücke mit einer und mit zwei CH_2-Gruppen ausgesprochene Radikalbildung infolge der großen Ringspannung eintritt, interessierte jetzt natürlich das Verhalten der Kette mit drei CH_2-Gruppen.

Man stellte also zunächst den erforderlichen Kohlenwasserstoff, das α,γ-Diphenylpropan, her, für den allerdings in der Literatur

[1]) Ziegler, Schnell, A. **437**, 244 (1924).

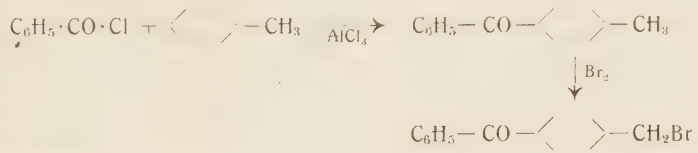
nur umständliche Bildungsweisen bekannt sind. Man beschritt zu seiner Darstellung folgenden Weg:



Man destillierte das Kalksalz der Phenylessigsäure im Vakuum[1]) und erhielt in guter Ausbeute das Dibenzylketon, das dann nach Clemmensen so lange reduziert wurde, bis kein Hydroxyl mehr nachgewiesen werden konnte und der ungesättigte Charakter verschwunden war. Zu diesen Feststellungen bediente man sich der auf Seite 30 erwähnten Methoden. Es resultierte ein farbloses Öl von scharfem Siedepunkt, das keine Neigung zur Kristallisation zeigt[2]).

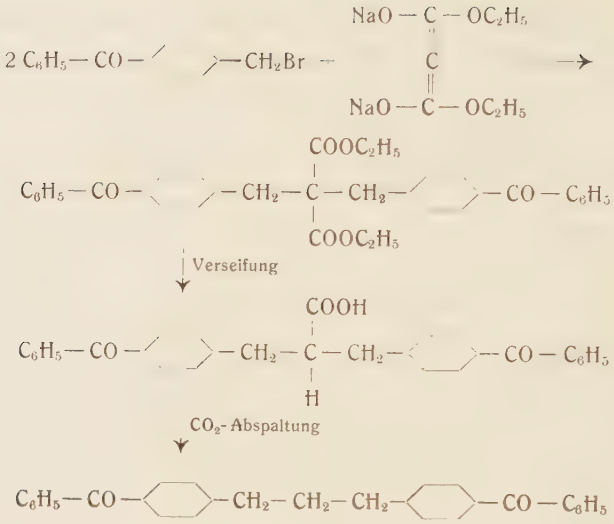
Schwierigkeiten machte die Darstellung des Diketons nach der Reaktion von Friedel und Crafts. Alle Versuche, auf diese Weise die Benzoylgruppen in den Kohlenwasserstoff einzuführen, führten auch in den mannigfaltigen, im experimentellen Teil beschriebenen Modifikationen nur zu unentwirrbaren Gemischen, aus denen sich nichts Kristallisierbares isolieren ließ.

Da die nachträgliche Einführung von Benzoylgruppen zu Mißerfolgen führte, versuchte man jetzt die Propanbrücke herzustellen, nachdem die Benzoylgruppen bereits in das Molekül eingeführt waren. Man ging also an den Aufbau des p,p′-Dibenzoyl-α,γ-diphenyl-propans im Sinne folgender Reaktionen:



[1]) Literatur bei Apitzsch, B. **37**, 1428 (1904).

[2]) Siehe experimentellen Teil, Seite 44.

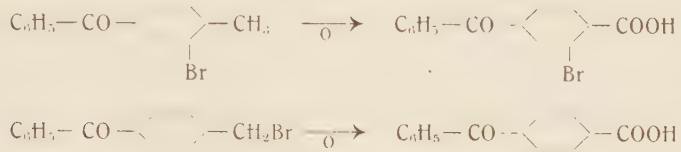


Die Darstellung des p-Benzoyl-toluols war glatt nach einer Vorschrift von Elbs[1]) durchzuführen. Dann bromierte man diese Verbindung nach Bourcet[2]) und erhielt glitzernde, weiße Spieße, die bei 112° schmolzen. Da der Schmelzpunkt nicht mit dem von Bourcet angegebenen (96,6°) übereinstimmt, vermutete man, daß das Halogen nicht in die Seitenkette, sondern in den Kern eingetreten war. Katalytisch wirkende Spuren Aluminiumchlorid, die meinem nicht destillierten Ausgangsmaterial beigemengt sein konnten, verursachen bekanntlich oft diesen andersartigen Reaktionsverlauf. Ebenso konnte auch eine Beimengung von Jod in dem verwendeten Brom wirken. Aber auch das destillierte und nochmals sorgfältig umkristallisierte Keton führte zu demselben Bromierungsprodukt.

Da nun beim Benzophenon und seinen einfachen Derivaten Polymorphie-Erscheinungen auftreten, so war es denkbar, daß ein Polymorphes zu dem von Bourcet beschriebenen Bromid entstanden war. Bevor man weiter arbeitete, war also der Beweis zu führen, daß das Halogen in die Seitenkette und nicht in den

[1]) J. pr. [2] **35**, 466 (1887).
[2]) Bl. [3] **15**, 946 (1896).

Kern eingetreten war. Die Entscheidung darüber brachte die Oxydation; denn das kernsubstituierte Produkt hätte eine halogenhaltige, das in der Seitenkette substituierte eine halogenfreie Benzophenoncarbonsäure im Sinne folgender Gleichungen liefern müssen:



Man erhielt ein halogenfreies Oxydationsprodukt, das in allen Eigenschaften mit der von Zincke[1]) dargestellten p-Benzophenoncarbonsäure übereinstimmt und wie diese scharf bei 194° schmilzt. Nachdem also jetzt die Natur des Halogenkörpers einwandfrei geklärt war, ging man an die Umsetzung mit Malonester. In diesem Falle stellte man, wie üblich, die Dinatriumverbindung her, mit der die gewünschte Synthese überraschend glatt vor sich ging. Man bekam in guter Ausbeute den halogenfreien Bis-(p-benzoylbenzyl)-malonsäure-diäthyl-ester[2]). Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgutes hatte man jedoch zunächst den Eindruck eines Kristallgemisches von Nädelchen und Blättchen, die nach der Trennung durch Aussonderung auch verschiedene Schmelzpunkte zeigten. Die Nädelchen schmolzen bei 103°—104°[3]), die Blättchen bei 108°—111°[4]). Da der Ester als kompliziertes Benzophenonderivat aufzufassen ist, konnten auch hier wieder die bekannten Polymorphie-Erscheinungen vorliegen, die dadurch charakterisiert sind, daß sich die beiden Formen ineinander umwandeln lassen, wenn man die gesättigte Lösung mit einem Kriställchen animpft. Man stellte zunächst fest, daß bei langsamer Kristallisation die niedriger schmelzende, bei rascher, gestörter Kristallisation die höher schmelzende Form entsteht. Ferner stellte man fest, daß beim längeren Stehen unter einem Lösungsmittel eine Umwandlung

[1]) A. **161**, 98 (1872).
[2]) Erste Formel auf Seite 35.
[3]) Mikrobild VI, Seite 67.
[4]) Mikrobild V, Seite 67.

der niedrig schmelzenden Form in die höher schmelzende vor sich geht. Die Möglichkeit, daß es sich hierbei um Isomerisation handelt, wird dadurch ausgeschlossen, daß aus der gesättigten Lösung beim Animpfen und Abkühlen die niedrig schmelzende Form ebenso wie die höher schmelzende erhalten werden kann.

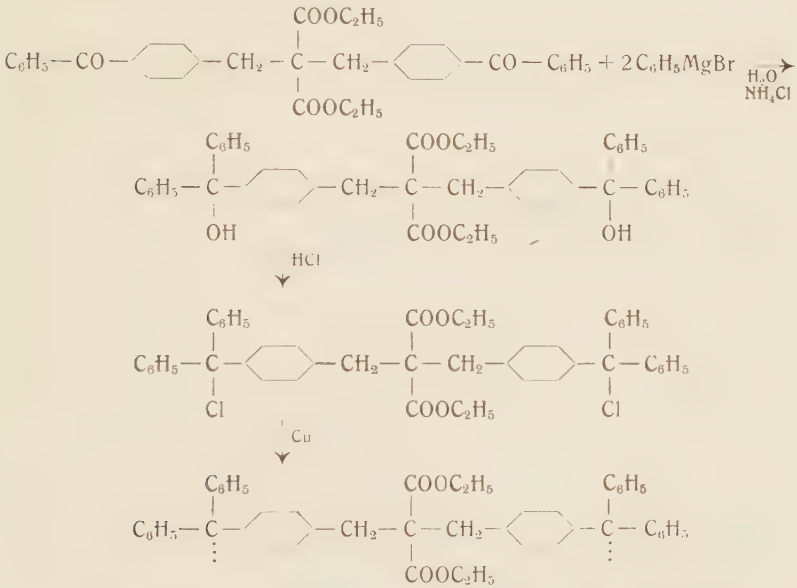
Die Tatsache, daß zwei Formen des Esters existieren, ist also nicht auf intramolekulare, sondern auf intermolekulare Verschiedenheiten zurückzuführen, mit anderen Worten also auf eine Polymorphie-Erscheinung.

Nachdem die Struktur des aus der Malonester-Synthese hervorgegangenen Produktes klargestellt war, glaubte man, daß nun die letzten Phasen des weiteren Arbeitsganges keine Schwierigkeiten mehr bereiten würden. Aber schon der einfache Verseifungsprozeß zerstörte diese Illusion. Man stellte fest, daß unter allen möglichen Bedingungen zwar sodalösliche Produkte entstanden, die aber keine Kristallisationsfähigkeit zeigten und in ihrem Verhalten lebhaft an Seifen erinnerten. Beim trockenen Erhitzen entwich zwar Kohlendioxyd, wie man erwartet hatte, aber auch hier konnten aus den Rückständen keine kristallisierten Produkte isoliert werden. Offenbar treten tiefgreifende Zersetzungen ein, die zu unentwirrbaren Gemischen führen. Dabei scheint die Hebelwirkung der langen schwingenden Ketten eine Rolle zu spielen, durch deren Einfluß das Molekül auch in kleinere Bruchstücke, etwa wie beim Knackungsprozeß, auseinanderbricht. Weitere Versuche zur Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd, die sämtlich ergebnislos verliefen, sind im experimentellen Teil zusammengestellt.

Unsere Anstrengungen richteten sich nun darauf, das gewünschte Carbinol herzustellen, auch wenn die Carbäthoxyl-Gruppen vorhanden waren, da diese auf die Spannungsverhältnisse und die Radikaldissoziation keinen entscheidenden Einfluß ausüben konnten. Deshalb setzte man also das Malonesterderivat nach Grignard mit Phenylmagnesiumbromid um. Aber wieder schienen die Versuche in Schmieren stecken bleiben zu wollen, denn nicht nur die Carbonylgruppen setzen sich normalerweise mit dem Reagens um, sondern aller Voraussicht nach mußten

auch die veresterten Carboxylgruppen zu mannigfaltigen Reaktionen damit befähigt sein.

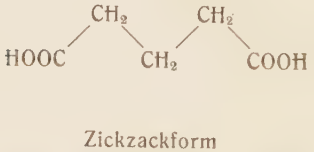
Glücklicherweise schieden sich aber bei bestimmten Mengenverhältnissen aus dem Gewirr von Umsetzungsprodukten nach längerem Stehen Kristalle ab, die sich leicht reinigen ließen und deren Analyse vorzüglich auf das unseren Absichten am besten entsprechende Carbinol, nämlich auf den Bis-p-(diphenyl-oxy-methyl-benzyl)-malonsäure-diäthyl-ester paßten. Seine Darstellung und die aus ihm zu erwartende Radikalbildung seien in folgenden Formeln wiedergegeben:



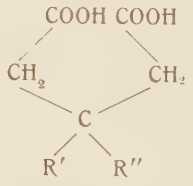
Durch seine intensive Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure erwies sich das Carbinol als Triphenylmethylderivat. Mit Salzsäuregas in ätherischer Suspension lieferte es ein auffallend leicht lösliches Chlorid, aus dem sich durch Hydrolyse das Carbinol zurückbildete. Die Radikallösung aus dem lackartigen, leider wenig definierten Chlorid, das wieder mit Kupfer enthalogenisiert wurde, war von braungelber Farbe, die nicht im entferntesten an die leuchtenden Farbtöne der bereits beschriebenen Radikale erinnert. Es konnte hier also in weitem Maße partielle intramole-

kulare Absättigung statfgefunden haben. Wegen der Spannungsverhältnisse im Modell sei auf die Modellbetrachtungen auf Seite 20 (n = 3) verwiesen. Dabei ist jedoch nicht berücksichtigt, daß das mittlere Kohlenstoffatom substituiert ist. Nach Ingold und Thorpe[1]) beeinflussen Substituenten den Winkel zwischen zwei Kohlenstoffvalenzen in der Weise, daß sie ihn entweder vergrößern oder verkleinern. Aber selbst wenn man die größten von Ingold berechneten Werte der Valenzablenkung in diesem Falle einsetzt, ändern sich die Spannungsverhältnisse und der Abstand der beiden Radikalatome nicht nennenswert.

Daß überdies passende Substitution nicht allein auf den Tetraederwinkel einen Einfluß hat, sondern auch auf die Orientierung der frei drehbaren Ketten, darauf deutet eine weitere Arbeit von Ingold hin[2]). Nach ihm soll die unsubstituierte Glutarsäure nur in der Zickzackform vorliegen, die auch Vorländer[3]) für unsubstituierte Diphenylalkane vorschlägt, während unter dem Einfluß passender Substituenten unter Aufhebung der freien Drehbarkeit nur die Zangenform beständig sein soll.



Zickzackform



Zangenform.

Wegen der zweifellos vorhandenen Anziehungskraft der freien Valenzen aufeinander war für unser Radikal von vornherein nicht mit der Zickzackformel zu rechnen. Nach Ingolds Beobachtungen begünstigen Substituenten an geeigneter Stelle die Zangenform.

Bei der Umsetzung des Radikals mit trockenem Sauerstoff trat eine Entfärbung ein, die auffallend langsam vor sich ging und schließlich bei einer schwach hellgrünen Farbe stehen blieb. Die Isolierung des Oxydationsproduktes mißlang, da man keine kristallisierenden Produkte bekam.

---

[1]) Vgl. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, S. 76 (1927).
[2]) Soc. **1928**, 2268.
[3]) Ph. Ch. **105**, 220 (1923).

Die wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht ganz scharfe Definiertheit des beschriebenen Chlorids, ferner die Tatsache, daß wir nur ein carboxyliertes Derivat erhalten konnten, veranlaßte uns, auch das nächste Diradikal herzustellen. Die Modellbetrachtungen zeigen, daß es ganz ähnliche Spannungsverhältnisse erwarten läßt.

Man ging aus von dem endständigen Diphenylbutan, das man im Sinne folgender Gleichungen gewann:

Primärer Phenyläthylalkohol wurde in guter Ausbeute nach Rupe[1]) mit Phosphortribromid in das entsprechende Bromäthan übergeführt, aus dem mit Natrium durch die Würtz-Fittigsche Synthese der gewünschte gut kristallisierende Kohlenwasserstoff entstand, der sich durch Destillation gut reinigen ließ. Überraschend glatt verlief auch die Synthese des Diketons nach Friedel-Crafts mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid. Daraus stellte man in der gewohnten Weise nach Grignard mit Phenylmagnesiumbromid das Carbinol her, das nach längerem Stehen sogar kristallisierte und sich leicht in das schön kristallisierende Chlorid umwandeln ließ, das in seinen Eigenschaften wieder ganz den Chloriden im Falle $n = 1$ und $n = 2$ nahe kommt. In Eisessig trat wieder Ionisation mit grünstichig gelber Farbe auf. Die Herausnahme des Halogens erfolgte in gewohnter Weise durch Naturkupfer C und führte zu rötlich-gelben Lösungen mit gelbgrüner Fluoreszenz, die selbst in dicken Schichten durchsichtig blieben und nicht entfernt die Farbintensität der ersten Radikallösungen erreichten. Die Umsetzung mit trockenem Sauerstoff führte ebenfalls wieder wie bei $n = 3$ zu langsamer Aufhellung unter Bildung eines nicht kristallisierbaren Oxydationsproduktes.

[1]) A. **395**, 114 (1913).

Die Radikalfarbe, die in ihrer Nuance an die des Triphenylmethyls erinnert, mit dem Unterschied, daß sie intensiver ist, stützt die Auffassung, daß eine Assoziation innerhalb des Moleküls eintritt, wenn die Ringspannung sie nicht verhindert. Bei großer Ringspannung ist die Dissoziation vollständig und bei absoluter Abwesenheit von Ringspannung erreicht sie möglicherweise nur den Grad der Dissoziation des Triphenylmethyls.

E. Zusammenfassung.

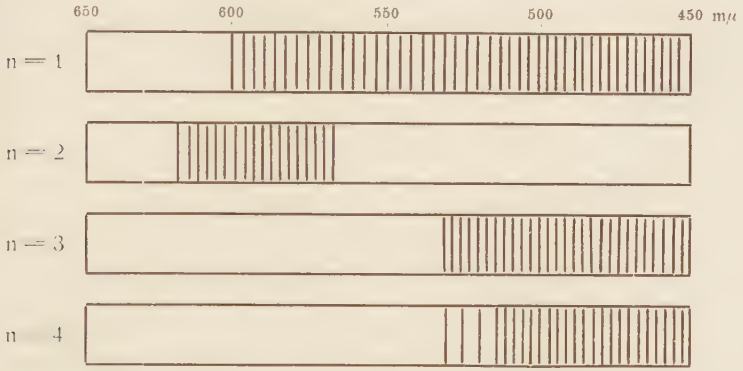
Nach den Untersuchungen von Schlenk[1]) ist eine Farbvertiefung gleichbedeutend mit einer größeren Dissoziationstendenz. Offenbar hängt der Farbcharakter von der Festigkeit ab, mit der das „einsame Elektron" am Radikalkohlenstoff haftet. Einem festen Elektron würde eine Bande im violetten Teil des Spektrums entsprechen, während die Lockerung des Elektrons mit einer Wanderung der Absorptionsbande gegen das Rot zu verbunden ist[2]). Mit der Auflockerung des Elektrons nimmt, wie schon gesagt, gleichzeitig die Dissoziationstendenz zu. Es scheint also ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der Lage der Absorptionsstreifen im Spektrum und dem Widerstand, den die Elektronen ihrer Paarung zu einer Kovalenz entgegensetzen. Farbvertiefung würde also einer starken Radikalbildungstendenz und einem starken Widerstand gegen die Ausbildung einer Kovalenz entsprechen.

Bei den hier untersuchten Radikalen kommen je zwei Kohlenstoffatome im Molekül in Frage, die erfahrungsgemäß zur Radikalbildung fähig sein müssen, denn sie tragen Substituenten, die im analogen Falle des einfachen Tolyldiphenylmethyls die Auflockerung eines Elektrons bedingen. Diese Auflockerung ist jedoch nicht so stark, daß nicht eine gewisse Neigung, wenn auch keine ausgesprochene, zur Paarung zurückgeblieben wäre.

[1]) A. **394**, 195 (1912).

[2]) Auf Spektren I. Ordnung bezogen.

Bei erzwungener Entfernung der Radikalatome aus ihrer Bindungszone, die unter der Wirkung der im System möglichen Ringspannung erfolgt, wird offenbar die Auflockerung der einsamen Elektronen verstärkt, da die Absorptionsstreifen, die bei großem Abstand der Radikalatome im Gelb-Grünen liegen, sich bei Annäherung der Radikalenden der Kette deutlich nach dem Violetten hin verschieben, wie aus dem Vergleich roher qualitativer Absorptionsuntersuchungen folgt:



Daß die Verschiebung der Absorptionsstreifen mit der Ringspannung in gesetzmäßigem Zusammenhang steht, wird vielleicht auch durch einen Vergleich der Farbeffekte der elektrisch geladenen Diradikale gestützt. In den zugehörigen Dichloriden müssen sich die gleichnamig positiv geladenen Kettenenden abstoßen; sie werden sich also niemals unter Bildung mehr oder weniger stark gespannter Ringe nähern. Folglich zeigen auch alle diese Ionen in heißem Eisessig annähernd dieselbe Farbnuance mit ganz unwesentlichen Unterschieden: (n = 1) gelb, (n = 2) grünlichgelb, (n = 3) (nicht beobachtet), (n = 4) gelb-grünstichig; Trichlorid (gelb). Vermutlich wird sich vermöge der abstoßenden Wirkung der Enden die langgestreckte Zickzackform der Zwischenkette ausbilden, deren Vorliegen für die Diphenylalkane Vorländer[1]) durch Beobachtungen an flüssigen Kristallen wahrscheinlich gemacht hat.

[1]) Ph. Ch. **105**, 220 (1923).

Mit diesen Untersuchungen, die erst einen Anfang in der Bearbeitung des vorliegenden Themas bilden, ist zunächst rein qualitativ die Frage angeschnitten, ob eine Beeinflussung der Radikalbildung durch die Ringspannung besteht. Da eine bejahende Antwort gefunden werden konnte, bedarf es in der Folgezeit noch eingehender weiterer Arbeiten, die darauf hinzielen müssen, kristallisierte Diradikale herzustellen, an denen man mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden (spektrometrischer Messungen und kalorimetrischer Untersuchungen zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante) das Gleichgewicht zwischen dissoziierter und nichtdissoziierter Form bestimmen kann.

F. Beschreibung der Versuche.

I. Allgemeine Darstellungsweisen.

1. Ketone.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben übergießt man 40 g wasserfreies gepulvertes Aluminiumchlorid mit 40 ccm eisgekühltem Benzoylchlorid. Das Aluminiumchlorid backt dabei zusammen und wird nochmals mit einem Glasstab fein zerdrückt. Auf Zusatz einer kleinen Portion des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs (Diphenylmethan, α,β-Diphenyläthan usw.) setzt unter Braun- oder Violettfärbung lebhafte Salzsäuregas-Entwicklung ein. Man wartet ab, bis die Reaktion mäßiger geworden ist und trägt nach und nach unter lebhaftem Umschütteln 20 g des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs ein. Wenn nach einer halben bis einer Stunde Erwärmen auf dem Wasserbad die Entwicklung der dichten weißen Salzsäurenebel nachgelassen hat, zersetzt man den warmen Kolbeninhalt, eine zähe dunkle Schmelze, durch Einwerfen kleiner Eisstücke. Zuletzt, wenn die Zersetzung mit Eis keine Fortschritte mehr machen will, fügt man 20 ccm konz. Salzsäure hinzu und erhitzt damit eine Stunde auf dem Wasserbad, wobei der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet, indem sich Benzoesäure bildet und etwa entstandenes Aluminiumhydroxyd

als Chlorid in Lösung geht. Man gießt die warme Salzsäure, in der die Nebenprodukte der Reaktion gelöst sind, ab und wäscht mehrmals mit Wasser nach. Das braune klumpige Rohketon wird vor der Kristallisation zweckmäßig zur Entfernung der letzten Reste Benzoesäure und Aluminiumchlorid mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Ausbeute fast immer bis zu 50% der Theorie.

2. Carbinole.

Man gibt zu einer Grignard-Lösung, die aus 12 ccm Brombenzol und 3 g Magnesium in 50—80 ccm Äther bereitet wird, 9 g reines, trockenes Keton, entweder fein gepulvert oder in ätherischer Suspension. Nach beendeter Umsetzung versetzt man mit eiskalter Ammonchloridlösung, wobei sich zwei Flüssigkeitsschichten ausbilden. Die obere ätherische enthält das Carbinol. Man trennt sie ab und äthert den wäßrigen Rest noch einige Male aus. Nach dem Trocknen der Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat und dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Carbinol meist als zähes Harz zurück, das nur in den seltensten Fällen zur Kristallisation zu bringen ist.

3. Chloride.

Man trocknet die nach 2. gewonnene Lösung des Carbinols mit ausgeglühtem Natriumsulfat und sättigt sie mit Salzsäuregas unter Zusatz von Acetylchlorid. Kristallisierte Carbinole löst man in Äther oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel auf und behandelt sie mit Salzsäuregas und Acetylchlorid. Man nutscht die Chloride unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht mit Grignard-Äther oder natriumtrockenem Petroläther nach und trocknet sie im Vakuum unter gelinder Erwärmung nach Vortrocknung im Vakuumexsikkator.

4. Radikale.

Man schüttelt unter Stickstoff 1 g Chlorid mit 1,5—2 g Naturkupfer C[1]) und 40 ccm natriumtrockenem Benzol oder Grignard-

[1]) Reinigung siehe Schlenk, B. **44**, 1172 (1911).

Äther [Schlenk-Röhre[1]) von 100 ccm Inhalt] mehrere Tage lang und filtriert unter Stickstoff durch ein nach Art einer Soxleth-Hülse gefaltetes, getrocknetes Papierfilter. Bei Verwendung von benzolischen Lösungen erhitzt man oft mit Vorteil zur Beschleunigung der Reaktion unter stetem Schütteln auf ca. 90°. Durch die Umwicklung der Röhre mit einem Gummischlauch, durch den Wasserdampf geleitet wird, ist gleichzeitig ein gewisser Schutz bei Explosionen infolge des hohen Dampfdruckes gewährleistet. Die Reaktion setzt schnell ein und ist beendet, wenn eine filtrierte Probe keine Halogenreaktion mehr zeigt. Bei allen Arbeiten mit freien Radikalen sorgt man für möglichsten Lichtausschluß.

5. Molekulargewichtsbestimmung unter Stickstoff.

Man macht in einer kleinen Schlenk-Röhre (40 ccm Inhalt) einen Radikalansatz mit etwa 0,5 g genau abgewogenem Chlorid und einer mit Pipette eingemessenen Menge Molekulargewichtsbenzol. Das Chlorid wird in einer langen, einseitig zugeschmolzenen Glasröhre abgewogen, die nach dem Einfüllen zurückgewogen wird. Wenn die Umsetzung beendet ist, dekantiert man die Flüssigkeit in die mit Stickstoff gefüllte Molekulargewichts-Apparatur (Figur Seite 43), die mit elektromagnetischem Rührer versehen ist. Es ist nicht nötig, daß die Radikallösung quantitativ in den Apparat überführt wird, denn es kommt bei diesen Bestimmungen bekanntlich nur auf Konzentrationsverhältnisse, nicht aber auf absolute Mengen an. Eine Kontrolle mit Triphenylmethan und Kupferpulver unter gleichen Bedingungen erwies die Brauchbarkeit des Verfahrens:

Kontrollbestimmung mit Triphenylmethan:

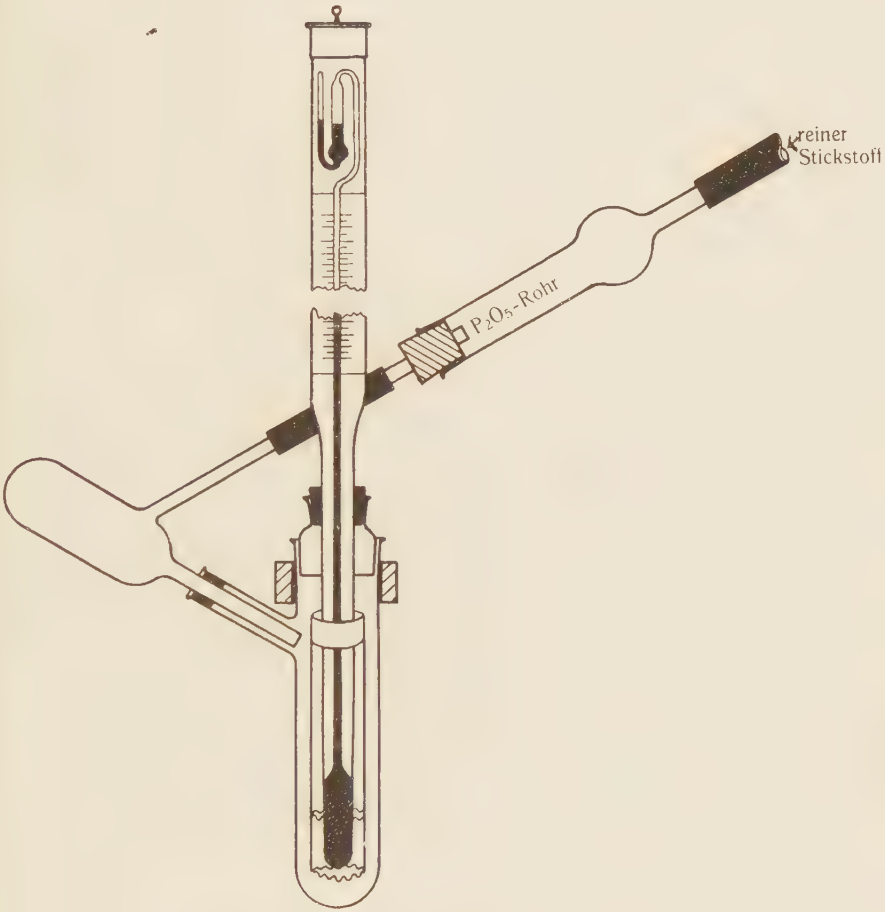
0,3546 g Substanz in 17,64 g Benzol (dem Naturkupfer C beigegeben ist):

Depression = 0,460°.

$C_{19}H_{16}$. Berechnetes Molekulargewicht 244. Gefundenes Molekulargewicht 223.

---

[1]) Schlenk, Thal, B. **46**, 2840 (1913), Abbildung S. 2843.

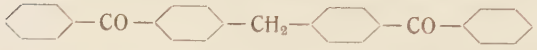


Molekulargewichts-Apparatur.

II. Spezieller Teil.

1. Abkömmlinge des Diphenylmethans.

p,p′-Dibenzoyl-diphenyl-methan.



a) Nach der allgemeinen Darstellungsweise (1) Ketone aus Diphenylmethan (Kahlbaum). Tief weinrote Schmelze. Man kristallisiert aus möglichst wenig Benzol um. Biegsame farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 147,5°—148,5°. Ausbeute ca. 50 %.

b) Aus dem p,p′-Diamino-diphenyl-methan gewinnt man nach dem Sandmeyerschen Verfahren das zugehörige Dinitril[1]) vom Schmelzpunkt 165°, das durch Destillation im Vakuum und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wird. 10 g davon in 125 ccm trockenem Benzol fügt man zu einer aus 3 g Magnesium, 14 ccm Brombenzol und 50 ccm absolutem Äther bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid. Unter lebhaftem Aufsieden scheiden sich feste blaue Massen ab, die sich nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wieder entfärben. Man hält 3 Stunden im Sieden, läßt erkalten, zersetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt das rohe Keton in Benzol auf. Man gewinnt es rein durch abwechselndes Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig und Schwerbenzin oder Nitrobenzol. Die farblosen Blättchen enthielten keinen Stickstoff, schmolzen bei 147°—148° und gaben mit dem nach a) dargestellten Präparat keine Depression. Ausbeute 12 g. Das Keton löst sich in Benzol, Dioxan und Aceton, besonders leicht in Cloroform, schwerer in Nitrobenzol, Eisessig, Alkohol und den Ligroinen. Sein Siedepunkt liegt auch im Vakuum bei 10 mm Quecksilberdruck so hoch, daß sich eine Destillation nicht lohnt.

0,1012 g Substanz: 0,3186 g CO_2, 0,0508 g H_2O.

$C_{27}H_{20}O_2$. Ber.: C = 86,1 H = 5,4 %.
Gef.: C = 85,9 H = 5,6 %.

[Mikrobild I[2]).]

---

[1]) Schöpff, B. **27**, 2235 (1894).

[2]) Das Realgymnasium zu Vegesack stellte ein Mikroskop zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

p,p′-Bis-(diphenyl-oxy-methyl-)diphenyl-methan..

Allgemeine Darstellungsweisen (2), Carbinole. 50 ccm Äther. Beim Eintragen des Ketons beobachtet man das Auftreten einer tief weinroten Farbe. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt dann noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad. Aus der nunmehr braun gewordenen, zwei Schichten bildenden Lösung gewinnt man das Carbinol als zähes Harz, das sich nicht zur Kristallisation bringen läßt und mit konz. Schwefelsäure rot gefärbt wird. Sein Geruch erinnert an Phenol. Es ist löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

p,p′-Bis-(diphenyl-chlor-methyl-)diphenyl-methan.

Allgemeine Darstellungsweisen (3), Chloride. Das Rohprodukt schmilzt unscharf bei 157° 160°. Zur Reinigung löst man 0,5 g Substanz in 2 ccm trockenem, warmem Benzol und leitet Salzsäuregas ein. Die beim Abkühlen einsetzende Wiederausscheidung des reinen Chlorids wird durch Zusatz von trockenem Petroläther vervollständigt. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Benzol-Petroläther 1 : 3 stellt es ein rein weißes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 166°—170° unter Zersetzung dar, das sich nicht in Petroläther, wohl aber in Eisessig, Benzol und Äther löst. Beim Trocknen im Vakuum bei 100° färbt es sich schwach gelb.

0,1144 g Substanz: 0,3452 g CO_2, 0,0555 g H_2O.
0,1009 g Substanz: 3,57 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{39}H_{30}Cl_2$. Ber.: C = 82,2 H = 5,3 Cl = 12,5 %.
Gef.: C = 82,3 H = 5,4 Cl = 12,5 %.

In der Erwartung, auf dem Umwege über das Chlorid das Carbinol kristallisiert zu bekommen, spritzte man die heiße Lösung des Chlorides in Eisessig mit Wasser aus und nahm den entstandenen flockigen Niederschlag mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein halogenfreier Lack zurück, der sich ebensowenig wie das ursprüngliche Carbinol zur Kristallisation bringen ließ.

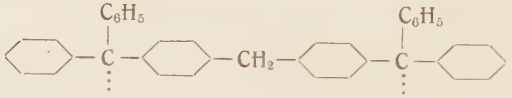
p, p'-Bis-(diphenyl-methyl-)diphenyl-methan.

Allgemeine Darstellungsweisen (4), Radikale. Benzolische Lösungen wurden 3 Tage bei Zimmertemperatur und einen halben Tag bei 100° geschüttelt, ätherische 14 Tage bei Zimmertemperatur. Schon nach kurzer Einwirkung des Metalls erscheint die leuchtend ziegelrote Farbe des Radikals, die einem Absorptionsstreifen im Grün des Spektrums entspricht.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch):

0,5643 g Dichlorid nach beendeter Umsetzung mit Naturkupfer C in 17,6 g Benzol:
Depression = 0,216°.

$C_{39}H_{30}$. Berechnetes Molekulargewicht 498. Gefundenes Molekulargewicht 661.



Zur Isolierung des Radikals wurde 1. die ätherische Lösung unter Stickstoff auf ein kleines Volumen eingeengt und der intensiv gefärbte Rückstand mit einer Kältemischung abgekühlt. Es konnte keine Kristallisation beobachtet werden. 2. Aus der benzolischen Lösung fiel auf Zusatz des doppelten Volumens Petroläther ein hellflockiger Niederschlag, der sich absaugen ließ. Im Exsikkator verschmierte er in kurzer Zeit unter Aufnahme von Sauerstoff.

0,1014 g Substanz: 0,3269 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{39}H_{30}O_2$. Ber.: C = 88,3 H = 5,7 %.
Gef.: C = 88,7 H = 6,2 %.

Bei Einwirkung von Luft auf die benzolische Radikallösung tritt Entfärbung ein. Nach kurzer Zeit rötet sich die Lösung wieder und wird beim Umschütteln erneut entfärbt. Das Verschwinden und Wiederauftreten der Farbe läßt sich mehrfach beobachten. Wenn die Oxydation beendet ist, hinterbleibt eine gelbliche bis farblose Lösung, aus der beim Abdunsten des Lösungsmittels das Oxydationsprodukt in Form eines harzigen, nicht kristallisierenden Lackes erhalten wird. Das Ergebnis wird

auch dann nicht besser, wenn man statt Luft reinen, trockenen Sauerstoff verwendet.

4,135 mg Substanz: 13,475 mg CO_2, 2,265 mg H_2O.

$C_{39}H_{30}O_2$. Ber.: C = 88,3 H = 5,7 %.
Gef.: C = 88,9 H = 6,0 %.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch):

0,1428 g Substanz in 13,23 g Benzol.
Depression = 0,103°.

$C_{39}H_{30}O_2$. Berechnetes Molekulargewicht 530. Gefundenes Molekulargewicht 535.

p,p'-Bis-(phenyl-chlormethyl-)benzophenon.

Eine Oxydation von 0,5 g des Chlorides 1. in 5 ccm warmem Essigsäureanhydrid, 2. nach Treibs und Schmidt[1]) durch 0,5 g Chromsäureanhydrid in 5 ccm Essigsäureanhydrid lieferte in beiden Fällen bei der Aufarbeitung das gleiche flockige gelbe Pulver, das keinen definierten Schmelzpunkt hatte und weder ein kristallisiertes Chlorid beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung noch ein Perchlorat beim Behandeln mit wasserfreier Überchlorsäure in Eisessig lieferte. Von einer weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen.

p,p'-Dibenzoyl-benzophenon.

4 g p,p'-Dibenzoyl-diphenyl-methan werden in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und allmählich eine Lösung von 5 g CrO_3 in 5 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig hinzugefügt. Man hält 10 Minuten im Sieden und fällt nach dem Erkalten das Oxydationsprodukt mit Wasser aus. Das Triketon bildet nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und einmaligem Auskochen mit 80 ccm Eisessig ein rein weißes, schuppiges Pulver vom Schmp. 224°—226°, das sich schon am diffusen Tageslicht in kurzer Zeit schön rosa färbt. Es ist schwer löslich in allen

[1]) B. **61**, 459 (1928).

gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Chloroform. 1 g löst sich in 50 ccm siedendem Dioxan. Ausbeute 80 % der theoretischen.

0,0798 g Substanz: 0,2426 g CO_2, 0,0332 g H_2O.

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber.: C = 83,1 H = 4,7 %.
Gef.: C = 83,0 H = 4,7 %.

p,p′-Bis-(diphenyl-oxy-methyl-)triphenyl-carbinol.

Allgemeine Darstellungsweisen (2), Carbinole. 3,5 g Keton in 60 ccm Dioxan suspendiert; 70 ccm Äther. Nach zehnstündigem Kochen ist das Keton bis auf 0,3 g in das lackartige, in Äther leicht lösliche Carbinol umgewandelt, das als gelbliches Pulver aus siedendem Schwerbenzin einen vollkommen unscharfen Schmelzpunkt, etwa 80°—100°, zeigte. Die wiederholte Behandlung des Carbinols mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung verbesserte den Schmelzpunkt nicht. Daher verwandelte man das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung in das

p,p′-Bis-(diphenyl-chlormethyl-)triphenyl-chlor-methan.

Allgemeine Darstellungsweisen (3), Chloride. Das trockene Harz wird in der zehnfachen Menge Äther gelöst und liefert ein Chlorid, das bei 228°—232° unter Zersetzung schmilzt, nachdem von 170° an teilweise Verfärbung eingetreten ist. Ersetzt man bei der Darstellung des Carbinols das Dioxan durch das $1^1/_2$fache Volumen Benzol, so ist unter sonst gleichen Bedingungen der Schmelzpunkt des Chlorides wesentlich unschärfer, denn es schmilzt dann zwischen 203° und 230°. Erwartungsgemäß tritt auch bei dem Chlorid 228°—232° die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure ein. Zur Analyse wird es eine halbe Stunde im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen etwa denen des Diphenylmethan-Analogons. Ziemlich leicht löslich in Benzol[1]).

[1]) In siedendem Eisessig tritt Gelbfärbung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet.

0,0878 g Substanz: 0,2561 g CO_2, 0,0435 g H_2O.
0,0850 g Substanz: 3,67 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{45}H_{33}Cl_3$. Ber.: C = 79,46 H = 4,89 Cl = 15,65.
Gef.: C = 79,57 H = 5,54 Cl = 15,31.

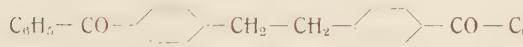
p,p′-Bis-(diphenyl-methyl-)triphenyl-methyl.

Allgemeine Darstellungsweisen (4), Radikale.

Nach dreitägigem Schütteln in 50 ccm Benzol ließ sich kein Halogen mehr nachweisen. Der Röhreninhalt war dunkel blutrot gefärbt und nahm an Luft unverzüglich eine immer noch intensive, rötlich-gelbe Farbe an. Es gelang nicht, das Radikal unter Stickstoff mit reichlichen Mengen Petroläther auszufällen, auch nach zehnwöchigem Lagern war keine nennenswerte Ausscheidung erfolgt.

2. Abkömmlinge des α,β-Diphenyl-äthans.

p,p′-Dibenzoyl-α,β-diphenyl-äthan.



Als Kohlenwasserstoff für die Ketonsynthese verwendete man das α,β-Diphenyl-äthan des Handels (Dibenzyl Kahlbaum) oder ein nach Comey[1]) durch Würtz-Fittigsche Reaktion von Benzylchlorid mit Natrium ohne Lösungsmittel hergestelltes Präparat.

Allgemeine Darstellungsweisen (1), Ketone. Dunkelbraune Schmelze. Man kristallisiert das braune Rohketon aus Eisessig um und erhält nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol fast farblose Blättchen von gutem Kristallisationsvermögen, die bei 174,5° — 176° schmelzen. Ausbeute 50% der Theorie. Das Keton ist allgemein schwerer löslich als sein Diphenylmethan-Analogon. Nur von Chloroform wird es auch in der Kälte leicht aufgenommen.

0,1104 g Substanz: 0,3478 g CO_2, 0,0575 g H_2O.
$C_{28}H_{22}O_2$. Ber.: C = 86,1 H = 5,7%.
Gef.: C = 85,9 H = 5,8%.

(Mikrobild II.)

[1]) B. **23**, 1115 (1890).

a) Bis-diphenyl-derivate des Diphenyläthans.

p,p′-Bis-(diphenyl-oxy-methyl-)α,β-diphenyl-äthan.

Allgemeine Darstellungsweisen (2), Carbinole. 70 ccm Äther. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die anfänglich auftretende Violettfärbung der Lösung verschwunden und die Reaktion beendet. Gelbbraunes, dickflüssiges Öl, das bald erstarrt und aus Benzol in schönen, weißen Nädelchen vom unscharfen Schmp. 176°—178° nach vorhergehendem Sintern kristallisiert. Mit konz. Schwefelsäure gibt es die erwartete rote Halochromie. Auch hier zeigt sich die schwerere Löslichkeit gegenüber dem Diphenylmethan-Analogon, besonders in Äther. Die Kristalle sind leicht löslich in Aceton, Dioxan und Chloroform, schwer in Benzin und Alkohol und in Benzol und Eisessig in der Kälte.

0,1004 g Substanz: 0,3224 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

$C_{40}H_{34}O_2$. Ber.: C = 87,9 H = 6,3 %.
Gef.: C = 87,6 H = 6,4 %.

(Mikrobild III.)

p,p′-Bis-(diphenyl-chlor-methyl-)α,β-diphenyl-äthan.

Nach der allgemeinen Darstellungsweise (3) für Chloride leitet man in eine siedende Lösung von 15 g des vorstehenden Carbinols in 250 ccm Eisessig Salzsäuregas ein und läßt unter Gasdruck erkalten. Die Abscheidung der Kristalle, die nach kurzer Zeit einsetzt, ist über Nacht beendet. Ausbeute 12,5 g. Die kurzen, beiderseitig zugespitzten Nädelchen vom Schmp. 184° bis 186° unter Zersetzung sind in Äther, Benzin und Eisessig schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich.

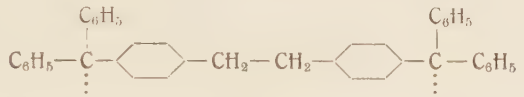
0,1018 g Substanz: 0,3088 g CO_2, 0,0519 g H_2O.
0,2049 g Substanz: 6,85 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{40}H_{32}Cl_2$. Ber.: C = 82,3 H 5,5 Cl = 12,2 %.
Gef.: C = 82,8 H 5,7 Cl = 11,9 %.

(Mikrobild IV.)

Mit konz. Schwefelsäure dunkelgrüne Färbung, im Gegensatz zu den anderen Chloriden, die sämtlich mit konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung reagierten. Eine gleiche Farbe zeigt die Lösung in Phenol und o-Kresol. Auch in siedendem Eisessig tritt Grünfärbung auf, während Lösungen in Dimethylanilin und Benzoesäure-äthylester in der Wärme violett gefärbt sind und im Gegensatz zu der Eisessiglösung sich beim Erkalten nicht vollkommen wieder entfärben.

p,p′-Bis-(diphenyl-methyl-)α,β-diphenyl-äthan.



Allgemeine Darstellungsweisen (4), Radikale. Die Verbindung entsteht unter denselben Bedingungen wie das p,p′-Bis-(diphenyl-methyl-)diphenyl-methan. Die benzolischen Lösungen sind, wenn ihnen noch das Kupferpulver beigemengt ist, in der Kälte tief grünlich-blau, in der Hitze rot-violett gefärbt. Filtrierte Lösungen zeigen eine intensiv blau-violette, in sehr dünnen Schichten purpurrote Farbe, die sich durch Temperaturänderungen nicht wesentlich beeinflussen läßt. In Äther-Kohlensäure-Schnee erstarrt das Lösungsmittel unter Beibehaltung der intensiv violetten Färbung. Im Sonnenlicht tritt nach 3 bis 4 Stunden völlige Entfärbung der Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Solvens verbleibt eine harzige Masse.

Die Herausnahme des Chlors gelingt auch mit Quecksilber. Natrium, unter Xylol zerstäubt, reagiert erst in der Hitze. In flüssigem Ammoniak entsteht mit Natrium nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur (Druckröhrchen) die leuchtend rote, in dem Solvens teilweise lösliche Metallverbindung, auf deren Isolierung verzichtet wurde.

Zur Isolierung des Radikals wurde die benzolische Lösung unter Stickstoff mit dem doppelten Volumen Petroläther versetzt, wobei fast farblose Flocken ausfielen, die unter Stickstoff

abgesaugt wurden. Im evakuierten Exsikkator trat wieder Verschmierung unter Sauerstoffaufnahme ein.

0,1017 g Substanz: 0,3360 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{40}H_{32}$. Ber.: C = 93,7 H = 6,3 %.

$C_{40}H_{32}O_2$. Ber.: C = 88,2 H = 5,9 %.

Gef.: C = 90,1 H = 6,4 %.

Überläßt man die durch Schütteln an der Luft entfärbte Radikallösung sich selbst, so tritt nach kurzer Zeit die violette Farbe wieder auf, um nach wiederholtem Schütteln meist endgültig zu verschwinden. Öfter als höchstens zweimal wurde jedoch das Verschwinden und Wiederauftreten der Farbe nicht beobachtet. Bei Zusatz von Petroläther fallen farblose Flocken von der gleichen Zusammensetzung wie die oben beschriebenen.

0,1150 g Substanz: 0,3809 g CO_2, 0,0610 g H_2O.

$C_{40}H_{32}O_2$. Ber.: C = 88,2 H = 5,9 %.

Gef.: C = 90,3 H = 5,9 %.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch):

0,1185 g Substanz in 13,2 g Benzol. Depression = 0,079°.

$C_{40}H_{32}O_2$. Berechnetes Molekulargewicht 544. Gefundenes Molekulargewicht 579.

Reaktion des Radikals mit Diazomethan, Chinon und Brom.

Diazomethan und Chinon, die man in absolut ätherischer Lösung unter Stickstoff auf das Radikal einwirken ließ, führten zur Entfärbung. Im ersten Falle erhielt man als Reaktionsprodukt ein gelbes Harz, im zweiten bei Zugabe von Petroläther Flocken. Beide Produkte wurden nicht analisiert. 1,8 g (0,9 g) Radikal verbrauchten zur Entfärbung 0,1 g (0,05 g) Chinon.

Beim Versuch, die benzolische Radikallösung mit in trockenem Chloroform gelöstem Brom zu titrieren, schien im Anfang das Brom absorbiert zu werden. Die Erkennung des Endpunktes wurde aber unmöglich gemacht durch die intensive Farbe der Titrationslösung. Auftretende Nebel von Bromwasserstoff zeigten übrigens an, daß die Reaktion nicht einheitlich verlaufen sein konnte.

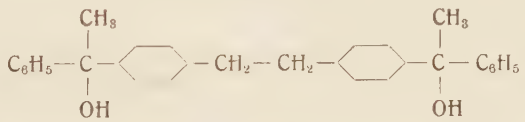
Gomberg[1]) machte bereits dieselbe Beobachtung bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf das von ihm entdeckte einfachste Radikal, das Triphenylmethyl.

Umsetzung des Radikals mit Triphenylmethyl.

Zu einer filtrierten Triphenylmethyl-natrium-lösung aus 2 g Triphenyl-methylchlorid [Schlenk[2])] wurde allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 1,8 g p,p′-Bis-(diphenyl-chlor-methyl-)α,β-diphenyl-äthan in warmem Benzol gegeben. Die braunrote Farbe der Natriumverbindung verwandelte sich hierbei in die charakteristische violette Farbe des beschriebenen Diradikals, als fast die ganze Menge zugegeben war. Auf Zusatz von Petroläther fielen die fast farblosen Flocken des polymerisierten Diradikals.

b) Methyl-phenyl-derivate des Diphenyl-äthans.

p,p′-Bis-(phenyl-methyl-oxy-methyl-)α,β-diphenyl-äthan.



Man bereitet eine Grignardlösung aus 5 ccm Methyljodid und 2 g Magnesium in 50 ccm Äther. Von dem nicht in Reaktion gegangenen Magnesium wird umgegossen und mit einer Lösung von 10 g Dibenzoyl-α,β-diphenyläthan in 50 ccm Benzol versetzt. Nach zweistündigem Kochen und Zersetzen mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung läßt man das Lösungsmittel verdunsten und kristallisiert das Carbinol vorsichtig unter Vermeidung höherer Temperaturen aus Benzol um. Weißes Kristallpulver vom

---

[1]) B. **33**, 3160 (1900).
[2]) Houben-Weyl IV, 974 (1924); Schlenk, Marcus, B. **47**, 1664 (1914).

Schmp. 113°—114,5°, das sich außer in den Benzinen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löst.

0,1866 g Substanz: 0,5822 g CO_2, 0,1189 g H_2O.

$C_{30}H_{30}O_2$. Ber.: C = 85,3 H = 7,2%.
Gef.: C = 85,2 H = 7,1%.

Während die Substanz in den meisten Fällen aus erwärmten Lösungen unverändert wiedergewonnen werden kann, verwandelt sie sich in Eisessig momentan in das

p,p′-Bis-(α-phenyl-äthenyl-)α,β-diphenyl-äthan.

Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 117°—119°, die sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, Aceton und Dioxan und schwer in Alkohol, den Benzinen und Eisessig lösen.

0,1504 g Substanz: 0,5142 g CO_2, 0,0910 g H_2O.

$C_{30}H_{26}$. Ber.: C = 93,2 H = 6,8%.
Gef.: C = 93,3 H = 6,8%.

Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom im gleichen Solvens. In einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesium-jodid[1]) tritt bei Zugabe des Äthylenderivates im Gegensatz zu Carbinolen keine Methanabspaltung ein.

Addition von Alkalimetall an p,p′-Bis-(α-phenyl-äthenyl-)α,β-diphenyl-äthan.

1 g p,p′-Bis-(α-phenyl-äthenyl-)α,β-diphenyl-äthan wird in 25 ccm über Natrium getrocknetem Dioxan mit einer Legierung aus 0,7 g Kalium und 0,3 g Natrium unter Stickstoff geschüttelt. Nach 3 Tagen (5 Monaten) werden unter Stickstoff 10 ccm Quecksilber zur Amalgamierung des nicht umgesetzten Metalls zugefügt und erneut unter schwacher Erwärmung geschüttelt. Die

[1]) Zerewitinoff, B. **40**, 2023 (1907), siehe aber auch B. **47**, 1659, wo Zerewitinoff darauf hinweist, daß Tschugaeff als erster Magnesiummethyljodid zur qualitativen Bestimmung von OH-Gruppen verwendet hat; B. **35**, 3913 (1902).

braune Lösung, deren Farbe beim Amalgamieren unverändert bleibt, wird bei Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol unter Stickstoff entfärbt. Man erhält nach dem Ausspritzen mit Wasser das fast reine Ausgangsmaterial wieder zurück.

Verätherung des p,p'-Bis-(phenyl-methyl-oxy-methyl-) α,β-diphenyl-äthans.

a) 0,5 g Carbinol werden in 30 ccm äthyl- oder methyl-alkoholischer Lösung 5 Stunden lang gekocht. Es tritt keine Veränderung ein.

b) Diazomethan bleibt nach eintägigem Stehen mit einer Lösung des Carbinols in absolutem Äther auch bei Anwesenheit von Aluminiumäthylat[1]) ohne Einwirkung.

c) 0,5 g Carbinol werden in 30 ccm über Natrium getrocknetem Toluol 5 Stunden mit 0,15 g fein zerstäubtem Natrium unter Rückfluß gekocht. Zu der erkalteten Lösung fügt man 1 ccm Methyljodid und läßt über Nacht stehen. Man gewinnt das Ausgangsmaterial wieder zurück.

d) Aus methylalkoholischen Lösungen, die 2% Schwefelsäure oder 3% Salzsäuregas gelöst enthalten, fällt nach Zugabe des Carbinols ein unvollständig verätherte Produkt, dessen sehr unscharfer Schmelzpunkt zwischen 114° und 135° schwankt.

Behandelt man äthyl- und benzyl-alkoholische Lösungen in der gleichen Weise, so erhält man mehr oder weniger verunreinigtes p,p'-Bis-(α-phenyl-äthenyl-)α,β-diphenyl-äthan.

e) Darstellungsweise: Man löst 3 g Carbinol in 50 ccm Methylalkohol, fügt 3 ccm 3%ige methylalkoholische Salzsäure zu und läßt die Lösung, aus der nach 10 Minuten unvollständig verätherte Glykol ausfällt, eine Woche bei Zimmertemperatur stehen. Die farblosen Blättchen des Äthers schmelzen nach dem Absaugen und Auskochen mit Alkohol bei 144°—148°, reagieren, in Chloroform gelöst, nicht mit Brom und geben keine Methanentwicklung mit Methyl-magnesium-jodid. Schwer in Äther,

[1]) Meerwein, A. **455**, 235 (1927).

Benzin, Eisessig und Alkohol, leichter in Benzol und Dioxan löslich.

0,1380 g Substanz: 0,4318 g CO_2, 0,0935 g H_2O.
0,1428 g Substanz: 0,4472 g CO_2, 0,0952 g H_2O.

$C_{32}H_{34}O_2$. Ber.: C = 85,3 H = 7,6 %.
Gef.: C = 85,4, 85,4 H = 7,6, 7,5 %.

Bei längerem Kochen in Eisessig bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol der oben beschriebene ungesättigte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 117°—119°.

p,p'-Bis-(phenyl-methyl-kalium-methyl)α,β-diphenyl-äthan.

1 g Dimethyläther in 30 ccm über Natrium getrocknetem Dioxan wird unter Stickstoff mit einer flüssigen Legierung von 0,7 g Kalium und 0,3 g Natrium 30 Stunden geschüttelt. Durch Amalgamieren mit 10 ccm Quecksilber beseitigt man das überschüssige Metall, von dem unter Stickstoff die braune Suspension der Dikaliumverbindung abgegossen werden kann.

Um sich von dem vollständigen Verlauf der Ätherspaltung zu überzeugen, setzte man die Suspension mit Alkohol um und filtrierte die trübe Lösung. Bei Zugabe von Wasser schied sich das fast reine

p, p'-Bis-(α-phenyl-äthyl-)α,β-diphenyl-äthan

ab, das aus Äthylalkohol in prachtvoll silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 97°—98° auskristallisierte.

0,0995 g Substanz: 0,3358 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

$C_{30}H_{30}$. Ber.: C = 92,2 H = 7,8 %.
Gef.: C = 92,1 H = 8,0 %.

Eine Chloroformlösung entfärbt Brom im gleichen Solvens nicht.

Tri-p,p'-bis-(α-phenyl-äthyl-)α,β-diphenyl-äthan.

Bei der Umsetzung der Dikaliumverbindung (1 g) mit einer Lösung von 0,5 g Tetra-methyl-äthylen-bromid in Dioxan wird

unter Entfärbung das Alkalimetall herausgenommen. Nach dem Filtrieren und Zusetzen von Methylalkohol zum Filtrat fällt ein farbloses Pulver, das nach dem Absaugen und Trocknen unscharf bei 110°—115° schmilzt[1].

4,155 mg Substanz: 13,975 mg CO_2, 2,720 mg H_2O.

$(C_{30}H_{28})_n$. Ber.: C = 92,7 H = 7,3 %.
Gef.: C = 91,8 H = 7,3 %.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch):

0,0908 g Substanz in 13,2 g Benzol. Depression = 0,030°.
0,2076 g Substanz in 13,2 g Benzol. Depression = 0,076°.

$(C_{30}H_{28})_3$. Berechnetes Molekulargewicht 1164.
Gefundenes Molekulargewicht 1170, 1050.

3. Derivate des α, γ-Diphenyl-propans.

a) α, γ-Diphenyl-propan.

47 g durch Destillation von Calcium-phenyl-acetat gewonnenes Dibenzylketon wurden in zwei gleichen Portionen mit je 125 g amalgamiertem Zink und 500 ccm roher Salzsäure 1:1 20 Stunden der Reduktion[2]) nach Clemmensen unterworfen. Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Solvens von der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung erhielt man durch Destillation im Vakuum zwei Fraktionen eines farblosen Öles von charakteristisch aromatischem Geruch. Ausbeute 87%.

Fraktion: 1. 160,5°—163° (11 mm) . . . . . 24,05 g.
2. 163°—179° (11 mm) . . . . . 14,15 g.
38,20 g.

Außerdem verblieb ein geringer, kristallin erstarrender Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Die erste Fraktion

[1]) Ein Gemisch aus den Körpern 117°—119° (Seite 54) und 97°—98° (Seite 56) kann aus Dioxanlösung nicht mit Methylalkohol ausgefällt werden.

[2]) B. **46** 1837 (1913).

wurde für sich mit 140 g, die zweite in zwei Portionen mit je 35 g amalgamiertem Zink erneut 10 Stunden nach Clemmensen reduziert.

1. Fraktion:	1. 164°—165° (16 mm)	17,42 g.
	2. über 165° (16 mm)	2,30 g.
	3. Rückstand	ca. 1 g.
2. Fraktion:	1. 160°—161° (11 mm)	7,8 g.
	2. über 161° (11 mm)	2,0 g.
	3. Rückstand	ca. 1 g.

Die beiden ersten Unterfraktionen wurden gemeinsam über Natrium destilliert. Siedepunkt 290°—293° (unkorrigiert). Man überzeugte sich von der Vollständigkeit der Reduktion durch Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffs mit einer Lösung von Methylmagnesium-jodid, wobei keine Gasentwicklung beobachtet wurde. Eine Lösung in Chloroform entfärbte Brom im gleichen Solvens nicht. In Übereinstimmung mit mehreren Autoren[1]), die den Kohlenwasserstoff auf anderen, verschiedenen Wegen erhalten haben, wurde auch beim Eintauchen in Äther-Kohlensäure-Schnee keine Neigung zur Kristallisation beobachtet.

Versuche zur Gewinnung von p,p'-Dibenzoyl-α,γ-diphenylpropan.

Die naheliegende allgemeine Darstellungsweise (1), Ketone, führt bei Verwendung von α,γ-Diphenyl-propan nicht zu dem gewünschten Ziel. Statt eines kristallisierten, festen Ketons gewinnt man aus der braunen Schmelze nach dem Zersetzen, Aufnehmen in ein Lösungsmittel und Verdunsten desselben nur ein durchsichtiges, braunes zähes Öl, das sich weder durch Verreiben noch durch Kratzen mit dem Glasstab unter Abkühlen zur Kristallisation bringen läßt.

Man modifizierte daher das Verfahren in den verschiedensten Richtungen, indem man den Kohlenwasserstoff durch das Dibenzyl-

[1]) Graebe, B. **7**, 1627 (1874); Merz, Weith, B. **10**, 759 (1877); Wolff, A. **394**, 91 (1912) u. a.

keton, das Aluminiumchlorid durch Zink- und Chromchlorid und das Benzoylchlorid durch Benzoesäure-anhydrid ersetzte und die Mengenverhältnisse variierte, besonders die Menge des Aluminiumchlorids herabsetzte. Endlich arbeitete man in Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, nachdem eine Veränderung der Einwirkungszeiten erfolglos geblieben war. In allen Fällen resultierte niemals ein besseres Produkt, wohl aber oft ein wesentlich schlechteres als nach dem ursprünglichen Verfahren.

b) p-Benzoyl-benzyl-bromid.

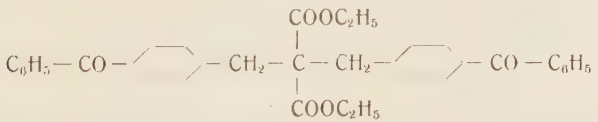
Aus einem Mol (98 g) frisch destilliertem p-Methylbenzophenon[1]) erhält man durch Eintropfenlassen von 1 Mol (26 ccm) Brom („Kahlbaum" zur Analyse) nach dem Auswaschen mit Wasser und etwas Alkohol und zweimaligem Umkristallisieren aus letzterem, glänzend weiße, zentimeterlange Spieße eines bei 112°[2]) schmelzenden Bromierungsproduktes mit einer Ausbeute von 60 g.

0,1107 g Substanz: 0,2480 g CO_2, 0,0410 g H_2O.
0,2002 g Substanz: 7,34 ccm n/10 $AgNO_3$, 0,1362 g AgBr.

$C_{14}H_{11}OBr$. Ber.: C = 61,1 H = 4,0 Br = 29,1 %.
Gef.[2]): C = 61,3 H = 4,1 Br = 29,3, 29,0 %.

1 g davon gab in benzolischer Lösung bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung neben viel unverändertem Produkt nur reine p-Benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 194°[3]).

Bis-(p-benzoyl-benzyl-)malonsäure-diäthyl-ester.



Zu einer Natriumalkoholatlösung, die 3,1 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol enthält, gibt man 10,67 g Malonester (Sdp. 194°

[1]) Elbs, J. pr. [2] **35**, 466 (1887).
[2]) Vgl. Bourcet, Bl. [3] **15**, 946 (1896).
[3]) Zincke, A. **161**, 98 (1872).

bis 195°) und trocknet das entstandene Natriumsalz unter gelindem Erwärmen im Vakuum. Nach dem Zugeben von 40 g p-Benzoyl-benzyl-bromid in 120 ccm trockenem Benzol wird bis zur neutralen Reaktion unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, wozu etwa 2 Stunden erforderlich sind. Man schüttelt mit Wasser zur Entfernung des entstandenen Bromnatriums durch und erhält nach dem Verdunsten des Benzols aus flachen Schalen und zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den halogenfreien Ester, der in zwei Formen vom Schmp. 103"—104°[1]) und vom Schmp. 108°—109°[2]) kristallisiert. Ausbeute 25 g.

Aus Lösungen der beiden Formen in Methyl- oder Äthylalkohol scheidet sich bei ungestörter Kristallisation zunächst die niedrig schmelzende aus, während die höher schmelzende sich beim plötzlichen Abkühlen und fortwährenden Umrühren bildet. Der Mischschmelzpunkt 108°—109°, sowie die Überführung von einer Form in die andere in verschiedenen Lösungsmitteln ist beweisend für die chemische Identität beider Körper.

0,0948 g Substanz: 0,2657 g CO_2, 0,0518 g H_2O.

$C_{35}H_{32}O_6$. Ber.: C = 76,6 H = 5,9 %.
Gef.: C = 76,5 H = 6,1 %.

Verseifungsversuche.

a) 1 g Ester wird auf dem Wasserbad mit einer Lösung von 1,7 g KOH in 1,5 g Wasser 2 Stunden unter häufigem Umschütteln erwärmt, wobei die Berührung des Esters mit der Lauge durch öfteres Einspritzen weniger Tropfen Benzol und Wiedereindampfen verbessert wird. Dabei gewinnt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück, desgleichen bei tagelangem Kochen in Eisessig-Salzsäure 1:1.

b) Man destillierte 2 g Ester mit 5 g gepulvertem Bariumhydroxyd im Vakuum bei 11 m. Neben geringen Mengen Ausgangsmaterial ging bis 360° kein Reaktionsprodukt über. Der Rückstand zeigte keine nennenswerte Veränderung.

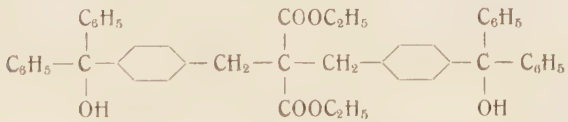
---

[1]) Mikrobild VI, Seite 67.
[2]) Mikrobild V, Seite 67.

c) Verseifung nach Conrad[1]). 2 g Ester und 5 ccm alkoholisches Kali, bereitet aus 12 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser, aufgefüllt auf 50 ccm mit Methylalkohol, werden unter Rückfluß gekocht. Nach 20 Minuten fällt feste Substanz aus, die durch nochmaliges Zufügen von Wasser (50 ccm) in Lösung gebracht wird. Nach $2^1/_2$ stündigem Kochen läßt man erkalten und säuert an, wobei eine Gallerte ausfällt, die beim Stehen zu einer filtrierbaren, festen Masse erhärtet. Im Ölbad bei 190° tritt zwar CO_2-Abspaltung unter Schäumen ein, aber das Abspaltungsprodukt ist uneinheitlich und nicht kristallisierbar.

d) Reduktion und Verseifung nach Graebe[2]). Man erhitzt 2 g Ester mit 0,8 g rotem Phosphor und 7 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 6 Stunden im Rohr bei 160° —170°. Beim Öffnen ist starker Druck im Rohr. Man äthert den Inhalt aus, entfärbt mit schwefliger Säure und schüttelt mit Wasser durch. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das auch nach Wochen im Exsikkator nicht fest wird.

p,p′-(Diphenyl-oxy-methyl-)bis-benzyl-malonsäure-diäthyl-ester.



Beste Darstellungsweise nach mehreren Vorversuchen: 10 g Ester in 20 ccm Dioxan und 40 ccm Äther läßt man zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 20 g Brombenzol, 3 g Magnesium und 60 ccm Äther zutropfen und kocht eine Stunde. Nach dem Erkalten zersetzt man in üblicher Weise mit Ammoniumchloridlösung, vertreibt den Äther, läßt 24 Stunden stehen und verreibt das Produkt mit Methylalkohol. Lockeres, weißes Pulver, das mit Methylalkohol ausgekocht, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert,

[1]) A. **239**, 100 (1887).
[2]) B. **7**, 1624 (1874).

bei 173,5°—174,5° schmilzt. Ausbeute 2,6 g. Schwer löslich in Äther und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure und mit Überchlorsäure in Chloroform tritt die übliche, tieforange Färbung ein, ohne daß ein Niederschlag fällt.

0,1037 g Substanz: 0,3047 g CO_2, 0,0590 g H_2O.
5,095 mg Substanz: 14,945 mg CO_2, 2,83 mg H_2O, 0,007 mg Rest.

$C_{47}H_{44}O_4$. Ber.: C = 80,1 H = 6,3 %.
Gef.: C = 80,2, 80,1 H = 6,4, 6,2 %.

p, p'-(Diphenyl-chlor-methyl-)bis-benzyl-malonsäure-diäthyl-ester.

Man suspendiert das eben beschriebene Carbinol in wenig Äther, fügt etwas Acetylchlorid hinzu und leitet Salzsäuregas ein, bis sich alles gelöst hat. Nachdem man die Salzsäure noch einige Stunden hat einwirken lassen, gießt man die Lösung in eine flache Schale um und schließt sie in einen mit Ätzkalk beschickten Exsikkator ein, den man vor Entfernung des Lösungsmittels evakuiert. Auch beim Stehenbleiben über Nacht kristallisiert das Chlorid nicht aus, sondern bildet eine bräunlich durchsichtige Masse, deren Halogengehalt sich durch Verseifen mit n/10 Natronlauge unter Mithilfe von etwas Aceton und Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge mit n/10 Salzsäure ermitteln läßt. Als Rückstand bleibt das halogenfreie, gut kristallisierende Carbinol, das durch Mischschmelzpunkt leicht zu identifizieren ist.

0,2380 g Substanz: 6,10 ccm n/10 NaOH.

$C_{47}H_{42}O_4Cl_2$. Ber.: Cl 10,2 %. Gef.: Cl 9,1 %.

Der Analysenwert zeigt, daß die Umsetzung noch nicht vollständig verlaufen sein kann. Deshalb verdampft man den Äther besser nicht im Vakuum, sondern im Chlorwasserstoffstrom aus einem Fraktionierkolben, den man auf das Wasserbad stellt. Nach zweistündigem Erhitzen des in Benzol und etwas Acetylchlorid gelösten Rückstandes im Chlorwasserstoffstrom unter Rückfluß verdampft man das Lösungsmittel im Vakuum auf dem Wasserbad, nimmt wieder mit Äther auf, sättigt mit Chlorwasserstoff

in der Kälte, fügt etwas Acetylchlorid hinzu und läßt über Nacht stehen. Die weitere Verarbeitung im Vakuumexsikkator entspricht vollkommen der oben beschriebenen. Die Titration ergibt folgenden Wert:

0,3607 g Substanz: 9,80 ccm n/10 NaOH.

$C_{47}H_{42}O_4Cl_2$. Ber.: Cl = 10,2 %. Gef.: Cl = 9,6 %.

Das Chlorid, das sich durch merkwürdige Kristallisationsunfähigkeit und Leichtlöslichkeit in Benzol und Äther auszeichnet, verwandelt sich durch die Luftfeuchtigkeit überraschend schnell in das entsprechende Carbinol zurück.

Es geht bei dreitägigem Schütteln unter Stickstoff mit der $1^1/_2$fachen Menge Naturkupfer C in Benzol bei Zimmertemperatur (allgemeine Darstellungsweisen (4), Radikale) über in den

p,p′-(Diphenyl-methyl-)bis-benzyl-malonsäure-diäthylester,

dessen halogenfreie, braungelbe Lösungen unter dem Einfluß trockener Luft nach längerem Stehen wesentlich heller werden und einen gelben, schwach grünstichigen Farbton annehmen.

4. Derivate des α,δ-Diphenyl-butans.

α,δ-Diphenyl-butan.

Nach Rupe[1]) wird aus dem bei 96° unter 13 mm siedenden Phosphortribromid durch Umsetzen mit primärem Phenyl-äthylalkohol[2]) das α-Brom-β-phenyl-äthan gewonnen. 60 g davon werden in 60 ccm Äther gelöst und mit 11 g dünnen Natriumscheibchen über Nacht stehen lassen, wobei man anfangs durch Außen- und Rückflußkühlung dafür sorgt, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Am anderen Morgen dekantiert man die ätherische Lösung von den festen Natrium-Natriumbromid-Rückständen ab, spült noch mehrmals mit Äther nach, verdunstet das Lösungs-

[1]) A. **395**, 114 (1913).

[2]) Kahlbaum.

mittel und rektifiziert. Ausbeute 5,3 g. Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52°[1]). Der Rest ist eine zähe, gummiartige Masse, die auch im Vakuum nicht unter 300° siedet.

Mit Aluminiumchlorid und Benzoylchlorid nach der allgemeinen Darstellungsweise (1), Ketone, entsteht aus einer braunen, durchsichtigen Schmelze in normaler und glatter Reaktion mit 50% Ausbeute das

p, p′-Dibenzoyl-α, δ-diphenyl-butan,

das einmal aus Eisessig und zweimal aus Benzol umkristallisiert, in farblosen feinen Nädelchen mit rechteckiger Begrenzung kristallisiert und bei 150° schmilzt.

0,1100 g Substanz: 0,3472 g CO_2, 0,0632 g H_2O.

$C_{30}H_{26}O_2$. Ber.: C = 86,1 H = 6,3%.
Gef.: C = 86,1 H = 6,4%.

Im engsten Anschluß an die Darstellungsweise (3), Carbinole gewinnt man hieraus das

p, p′-Bis-(diphenyl-oxy-methyl-)α, δ-diphenyl-butan.

2 g trockenes Keton werden in Substanz zu einer Grignard-Lösung von 5 g Brombenzol und 0,6 g Magnesium in 15 ccm Äther gegeben, wobei unter vorübergehender Violettfärbung Reaktion eintritt. Anschließend gießt man 15 ccm über Natrium getrocknetes Benzol ein und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Aufarbeiten des wieder entfärbten Reaktionsgemisches in der üblichen Weise hinterbleibt ein gelbes, durchsichtiges Harz, das man in einer Porzellanschale einige Tage zur Kristallisation sich selbst überläßt. Nach dem Verreiben mit Benzol, das anscheinend durch eine Kristallbenzolanlagerung die Kristallisation begünstigt und dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther gewinnt man ein weißes, unscharf bei 140°—145° schmelzendes

[1]) Vgl. Turner, Bury, Soc. **123**, 2489 (1923).

Kristallpulver, das mit konz. Schwefelsäure die fast ausnahmslos bei diesen Körpern beobachtete rote Halochromie gibt. Ausbeute 1,6 g.

p, p′-Bis-(diphenyl-chlor-methyl-)α, δ-diphenyl-butan.

Diese Verbindung gewinnt man in hübschen, kleinen, farblosen Nädelchen mit rechteckiger Begrenzung durch Umsetzen des Carbinols in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas und Acetylchlorid in der üblichen Weise (3), Chloride. Schmp. 159°—161°; zur Analyse wird eine halbe Stunde im Vakuum auf 100° erwärmt, wobei eine geringfügige Bräunung des Chlorids eintritt, die jedoch dessen Schmelzpunkt nicht ändert. Beim Erhitzen in Eisessig tritt eine grünstichig gelbe Farbe auf, beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure zeigt sich rotorange Halochromie.

0,1125 g Substanz: 3,74 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{42}H_{36}Cl_2$. Ber.: Cl = 11,6 %. Gef.: Cl = 11,8 %.

p, p′-Bis-(diphenyl-methyl-)α, δ-diphenyl-butan.

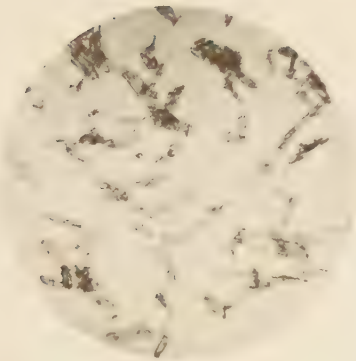
Allgemeine Darstellungsweisen (4), Radikale. Erst nach sechsstündigem Schütteln bei Wasserdampftemperatur sind die grünstichig-dunkelgelben, stark fluoreszierenden Lösungen frei von Halogen. Unter dem Einfluß trockener Luft verblaßt die Farbe nach einigem Stehen deutlich, und man kann aus der Lösung nach dem Verdunsten des Benzols ein gelbes, kristallines Pulver gewinnen, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther unscharf bei 150°—160° schmilzt.

4,943 mg Substanz: 16,450 mg CO_2, 3,09 mg H_2O.

$C_{42}H_{36}O$. Ber.: C = 90,6 H = 6,5 %.
Gef.: C = 90,5 H = 7,0 %.

Mikro-Bilder.

I.



$-CH_2-$ Keton 147°—148°.

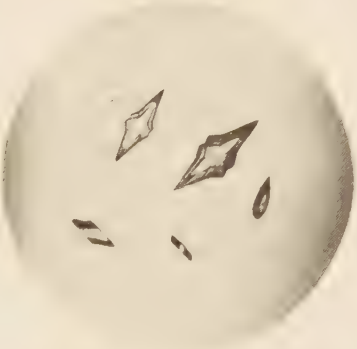
II.

$-CH_2-CH_2-$ Keton 174,5°—176°.

III.

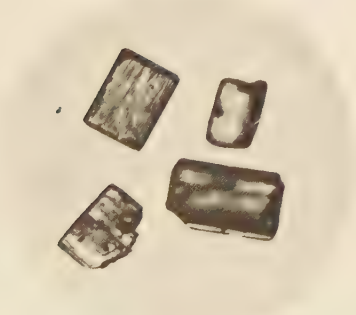
CH_2-CH_2- Carbinol 176°—178°.

IV.



$-CH_2-CH_2-$ Chlorid 184°—186°.

V.



Ester, Form 108°—109°

VI.

Ester, Form 103°—104°.

Vorliegende Arbeit wurde von Februar 1927 bis November 1928 im Chemischen Institut der Universität Marburg unter Leitung des Herrn Privatdozenten

Dr. Georg Wittig

ausgeführt. Ich sage ihm für die stets bereitwillige Unterstützung mit Rat und Tat meinen aufrichtigsten Dank.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Dr. phil., Dr.-Ing. e. h.

K. v. Auwers,

danke ich ehrerbietigst für das mir in reichem Maße gezeigte Wohlwollen und Interesse.

Allen meinen akademischen Lehrern bin ich für die vielseitige Förderung auf verschiedenen Wissensgebieten zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Martin Otto Wolfgang Leo, wurde am 22. August 1903 als Sohn des 1915 vor Verdun gefallenen Oberlehrers Dr. phil. Heinrich Leo und seiner Ehefrau Gesine geb. Lange in Vegesack (Bremen) geboren. Ich besitze die bremische Staatsangehörigkeit und bin evangelisch.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1912 besuchte ich die Volksschule zu Vegesack. Ostern 1912 wurde ich in die Septima des Realgymnasiums zu Vegesack aufgenommen und erhielt Ostern 1922 das Zeugnis der Reife.

Anschließend widmete ich mich an der Philipps-Universität zu Marburg dem Studium der Chemie, bestand das erste Verbandsexamen am 26. Februar 1925, das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie, am 9. Februar 1927 und das Examen rigorosum am 19. Dezember 1928.

Seit dem 1. März 1929 arbeite ich auf Grund eines Forschungsstipendiums der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft im chemischen Institut der Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: v. Auwers, Anschütz, Fraenkel, Hensel, Jaensch, Krollpfeiffer, Kutscher, Neumann, Schaefer, Stephani, Strecker, Stuchtey, Take †, Thiel, Valeton, Weigel, Wittig, Ziegler.